

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09K 19/00, C09B 67/00, C09D 5/36,</b> <b>11/02, B32B 27/08</b>		<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11733</b>  <b>(43) Internationales</b> <b>Veröffentlichungsdatum:</b> 11. März 1999 (11.03.99)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/05544 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 1. September 1998 (01.09.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 38 369.6      2. September 1997 (02.09.97)      DE 197 57 699.0      23. Dezember 1997 (23.12.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstrasse 5f, D-67122 Altrip (DE). RICHTER, Volker [DE/DE]; Karl-Christ-Strasse 34, D-69118 Heidelberg (DE). KELLER, Harald [DE/DE]; Dammstückerweg 29, D-67069 Ludwigshafen (DE). BLASCHKA, Peter [DE/DE]; Dammstücker Weg 127, D-67069 Ludwigshafen (DE). BETTINGER, Günter [DE/DE]; Kolpingstrasse 18a, D-67105 Schifferstadt (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Seckenheimer Strasse 4 - 6, D-68165 Mannheim (DE). BECK, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 1, D-68526 Ladenburg (DE). SIEMENSMEYER, Karl [DE/DE];		<b>(74) Anwälte:</b> KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach & Partner, Sternwartstrasse 4, D-81679 München (DE).  <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>	
<b>(54) Title:</b> COATINGS WITH A CHOLESTERIC EFFECT AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF  <b>(54) Bezeichnung:</b> CHOLESTERISCHE EFFEKTSCHICHTEN UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to coatings with an improved cholesteric effect in addition to a method for the production and the use thereof. The improved effect pigments can be obtained by crushing cholesteric coatings. Said cholesteric coatings are produced by pouring at least one coating of a reactive, pourable cholesteric mixture onto a moveable support and by forming a solid cholesteric coating.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Die Erfindung betrifft verbesserte cholesterische Effektschichten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Die verbesserten Effektpigmente sind durch Zerkleinern cholesterischer Schichten erhältlich. Die Herstellung dieser cholesterischen Schichten erfolgt, indem man auf einen beweglichen Träger wenigstens eine Schicht eines reaktiven, gießfähigen cholesterischen Gemischs durch Gießen aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet.			

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Cholesterische Effektschichten und Verfahren zu deren Herstellung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft verbesserte cholesterische Effektschichten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

- 10 Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, 15 Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht 20 eine sogenannte chiral nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur 25 nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).
- 30 Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht. In Abhängigkeit von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur 35 können unterschiedliche Farben erzeugt werden, die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinen können. Die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur ist ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängig. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten 40 Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.
- 45 Cholesterische Effektpigmentschichten und die daraus hergestellten Pigmente sind bekannt.

Die EP-A-686 674 und die ihr zugrunde liegende DE-A-44 16 191 beschreibt Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen; die Pigmente weisen eine plättchenförmige Struktur und eine, durch ein Beispiel belegte, Schichtdicke von 5 7  $\mu\text{m}$  auf. Zur Herstellung der Pigmente wird hochviskoses (zähflüssiges) LC-Material auf einen Träger aufgebracht, wobei der Träger unter einer fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 m/min fortbewegt wird. Hierdurch werden die flüssigkristallinen Moleküle orientiert.

10

Aus der DE-A-196 39 179 sind lichtdurchlässige Zusammensetzungen bekannt, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Zusammensetzungen sollen absorptive Farbmittel in einer Menge enthalten, die bewirkt, dass der bei Glanz- 15 winkelkonfiguration auftretende winkelabhängige Farbeffekt verstärkt wird, ohne dass bei allen anderen Winkelkonfigurationen die Transparenz der Zusammensetzung entscheidend beeinträchtigt wird. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

20

Aus der DE-A-196 39 229 ist eine Zusammensetzung bekannt, in der mindestens eine Matrix, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthält, räumlich oder flächenförmig strukturiert in Form von Strukturelementen in mindestens einer wei- 25 teren Matrix vorliegt. Hierbei sind die Matrices 1 und 2 nicht identisch oder enthalten nichtidentische Pigmente in identischen Konzentrationen. Die Herstellung der Pigmente erfolgt wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

30 Die DE-A-196 39 165 beschreibt ein Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, wobei die Pigmente nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv in der Matrix verkippt werden. Das Verkippen der Pigmente erfolgt 35 vorzugsweise mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix oder durch Verwendung von Pigmenten unterschiedlicher Konzentration in der Matrix. Die Herstellung der Pigmente erfolgt wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

40

Die DE-A-195 02 413 beschreibt ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, das durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten worden ist. Um ein solches Pigment farb- 45 haltig gegenüber erhöhten Temperaturen zu machen, wird vorgeschlagen, dass das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthalten-

den, farbneutralen Verbindungen durchgeführt wird. Das Auftragen der unvernetzten cholesterischen Mischung erfolgt durch Rakeln, beispielsweise auf eine Folie. Über die Dicke der aufgerakelten Schicht werden keine Angaben gemacht.

5

Die US-A-5 364 557 beschreibt cholesterische Tinten und Druckfarben, die plättchen- oder schuppenförmige cholesterische Pigmente enthalten. Die Herstellung der Pigmente erfolgt durch Beschichtung eines Transportbandes mit einer cholesterischen Schmelze und  
10 nachfolgende Glättung und Ausrichtung des cholesterischen Films mittels einer Messerklinge. Dieser Ausrichtungsschritt wird als essentiell für die Durchführung der Erfindung beschrieben. Die Pigmente können zwei Schichten unterschiedlicher Händigkeit oder  
15 zwei Schichten gleicher Händigkeit mit einer dazwischen liegenden weiteren Schicht umfassen, die die Drehrichtung des zirkular polarisierten Lichts umkehrt. Eine Licht absorbierende Schicht wird nicht erwähnt.

Aus der US-A-5 599 412 ist ein Herstellungsverfahren und eine Appa-  
20 paratur zur Herstellung von cholesterischen Tinten und Druckfarben bekannt. Das geschmolzene Polymer wird, wie in der zuvor zitierten US-A-5 364 557 beschrieben, aufgetragen und ausgerichtet.

Die DE-A-44 18 076 beschreibt Effektlacke bzw. Effektlackierungen, die Interferenzpigmente aus veresterten Celluloseethern enthalten. Mit diesen Interferenzpigmenten sollen sich bei dem Lack von der Lichteinfallrichtung und von der Betrachtungsrichtung abhängige Farbwechsel oder besonders intensive Farbtöne mit bisher nicht bekannter Brillanz auf dem damit lackierten Gegenstand  
30 herstellen lassen. Die Pigmente werden durch Zerkleinern cholesterischer Schichten hergestellt, die nach dem Aushärten eine Dicke von 5 bis 200 µm haben sollen. Die Auftragung der Schichten erfolgt beispielsweise durch Rakeln. In den Beispielen wird eine Schichtdicke von etwa 10 µm angegeben.

35

Die DE-A-196 297 61 beschreibt kosmetische oder pharmazeutische Zubereitungen, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Pigmente enthalten mindestens eine orientierte vernetzte Substanz mit flüssigkristalliner Struktur  
40 und mit chiraler Phase. Die Pigmente sind von plättchenförmiger Gestalt und weisen eine Dicke von 1 bis 20 µm auf. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben, wobei die Schichtdicke jedoch 5 µm statt 7 µm betragen soll.

45

- Aus der WO 96/02597 ist ein Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Unterlagen mit einem Mittel bekannt, das ein chirales oder achirales, flüssigkristallines Monomer und eine nicht-flüssigkristalline, chirale Verbindung enthält. Die flüssigkristallinen Monomere sind vorzugsweise photochemisch polymerisierbare Bisacrylate. Um die für die Ausbildung der erwünschten optischen Eigenschaften notwendige einheitliche Orientierung der cholesterischen Phase auch auf komplex geformten, großen Oberflächen zu erreichen, ist die Beimischung eines polymeren Bindemittels notwendig. Die Herstellung der Schichten, über deren Dicke nichts gesagt wird, erfolgt durch verschiedene Druckverfahren oder durch Spritzen. Die Auftragung mittels eines Gießspaltes wird als möglich erwähnt, jedoch in keinem der 33 Beispiele exemplifiziert.
- 15 Aus der DE-A-196 02 795 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln bekannt. Die Pigmentpartikel weisen eine weitgehend einheitliche, definierte Form und Größe auf, da sie entweder durch Polymerisation einer polymerisierbaren Mischung in einheitlich dimensionierten Vertiefungen oder durch Vorformung mittels
- 20 eines Druckverfahrens und nachfolgende Polymerisation hergestellt werden. Die Schichtdicke der Pigmente wird nicht erwähnt. Die Bedeutung des Einsatzes polymerer Bindemittel und/oder monomerer Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können, für die Verbesserung der Fließviskosität, wird besonders betont.

Die DE-A-196 02 848 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten, wobei eine polymerisierbare Mischung eingesetzt wird, die unter anderem zwingend ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden, und/oder ein Dispergierhilfsmittel enthält. Diese Hilfsmittel sollen eine beträchtliche Verbesserung der Fließviskosität bewirken.

- 35 Aus der DE-A-42 40 743 sind Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit bekannt. Die Pigmente werden bevorzugt aus dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen hergestellt, wobei die Flüssigkristallmasse auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glasunterlage aufgerakelt, thermisch oder photochemisch vernetzt
- 40 und das Vernetzungsprodukt dann von der Unterlage abgelöst wird. Die Pigmente weisen vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 50 µm auf.

- Die EP-B-383 376 beschreibt Flüssigkristallpigmente, die plättchenförmige Partikel umfassen, die wenigstens teilweise mit flüssigkristallinem Material beschichtet sind. Die Beschichtung erfolgt durch Dispergieren der plättchenförmigen Partikel in einem Lösungsmittel, in dem flüssigkristallines Material gelöst ist und
- 45

nachfolgendes Ausfällen wenigstens eines Teils des flüssigkristallinen Materials auf die Partikel. Gleichmäßige und exakt parallel zur mittleren Schicht angeordnete cholesterische Schichten sind mittels dieses Verfahrens nicht herstellbar. Die Pigmente sind offensichtlich nicht volldeckend, da sie vorzugsweise auf schwarze Oberflächen aufgetragen werden sollen.

Die oben beschriebenen Verfahren zur Herstellung cholesterischer Schichten besitzen den gravierenden Nachteil, dass die erreichbaren Auftragsgeschwindigkeiten sehr gering sind. Eine Herstellung cholesterischer Schichten, z. B. für Effektfolien oder Effektpigmente im großtechnischen Maßstab ist deshalb praktisch nicht möglich. Die mit Hilfe bekannter Verfahren herstellbaren cholesterischen Pigmente besitzen ebenfalls eine Reihe von Nachteilen. Pigmente mit Schichtdicken  $< 5 \mu\text{m}$  sind nicht herstellbar, und außerdem ist die Schichtdickenschwankung unbefriedigend hoch. Dadurch werden auch die gewünschten optischen Eigenschaften, wie Glanz und Farbtintensität, negativ beeinflusst. Außerdem ist die Auftragung mehrerer cholesterischer Schichten übereinander nicht zufriedenstellend möglich, da auf diese Weise hergestellte mehrschichtige Effektpigmente oder Folien zu dick und damit schlecht verarbeitbar wären.

Die DE-A-196 19 973 skizziert, in nicht nacharbeitbarer Weise, ein Konzept zwei- bzw. dreischichtiger plättchenförmiger Interferenzpigmente. Die Pigmente sollen zumindest eine Lage aufweisen, die aus flüssigkristallinen Polymeren besteht, deren Mesogene zumindest näherungsweise chiral-nematisch und/oder smektisch und/oder cholesterisch geordnet sind. Außerdem ist in den Interferenzpigmenten eine lichtabsorbierende Lage vorgesehen, die zumindest für einen Teil des sichtbaren Lichtspektrums absorbierend ist. Die Pigmente sollen durch Rakeln, Aufwalzen oder Aufsprühen auf eine glatte Unterlage, Aushärten des so erzeugten dünnen Filmes, Aufbringen der lichtabsorbierenden Lage, Aushärten dieser lichtabsorbierenden Lage, gegebenenfalls Aufbringen und Aushärten eines weiteren, nach Zusammensetzung und Lagenstärke mit dem ersten Film übereinstimmenden Filmes, sowie Abziehen und Zerkleinern des ausgehärteten Lagenverbundes erhältlich sein. Konkrete Pigmente werden jedoch nicht offenbart. Im Hinblick auf die stoffliche Zusammensetzung der Pigmente wird lediglich gesagt, dass als flüssigkristalline Polymere "flüssigkristalline Haupt- oder Seitenketten-Polymere oder Mischungen davon, flüssigkristalline Oligomere oder Oligomermischungen oder flüssigkristalline Monomere oder Monomermischungen in Betracht" kommen. Beispiele zur Herstellung der Pigmente oder die Pigmente enthaltender Lackformulierungen fehlen. Die Offenbarung der DE-A-196 19 973 erschöpft sich daher in rein theoretischen Erörterungen des Konzep-

tes zwei- oder dreischichtiger Pigmente. Es wird somit keine für den Fachmann nacharbeitbare technische Lehre bereitgestellt.

- Die WO 94/22976 und die ihr zugrundeliegende GB-A-2276883 be-
- 5 schreiben zweischichtige cholesterische Pigmente auf der Basis von zwei verschiedenen Polyorganosiloxanen der Firma Wacker. Die Herstellung der Pigmente erfolgt in extrem aufwendiger Weise durch separates Beschichten zweier zuvor mit Nylon beschichteter Glasplatten mit Lösungen der oben genannten Flüssigkristalle;
- 10 Reiben jeder Flüssigkristallschicht, um diese zu orientieren; Anbringen thermisch deformierbarer Spacer auf den Glasplatten; Aufeinanderlegen der Glasplatten mit einander zugewandten cholesterischen Schichten und Vereinigung der cholesterischen Schichten durch thermische Deformation der Spacer bei erhöhter Temperatur
- 15 im Vakuum sowie Vernetzen der vereinigten Cholesterschichten. Der so erhältliche Film soll, wie auch die aus ihm durch Mahlen erhältlichen Pigmente, eine Dicke von ungefähr 10 µm aufweisen. Der Film löst sich offensichtlich trotz der vorherigen Beschichtung der Glasplatten mit Nylon nur unvollständig von den Glasplatten,
- 20 so daß Reste des Films zur Gewinnung der Pigmente von den Platten abgekratzt werden müssen, was die Herstellung der Pigmente noch aufwendiger gestaltet. Das Konzept dreischichtiger Pigmente wird lediglich skizziert. Diese Pigmente sind durch das für zweischichtige Pigmente beschriebene Herstellungsverfahren nicht her-
- 25 stellbar. Die WO 94/22976 bzw. die ihr zugrundeliegende GB-A-2276883 stellen somit keine für den Fachmann nacharbeitbare technische Lehre bereit, die Dreischichtpigmente in irgendeiner Weise verfügbar machen würde. Die Offenbarung erschöpft sich in rein theoretischen Erörterungen des Aufbaus von dreischichtigen
- 30 Pigmenten.

- Insbesondere für eine Anwendung in Automobillacken sind Pigmente mit einem Durchmesser von etwa 20 bis 30 µm erwünscht. Die Pigmente sollen, damit sie sich beispielsweise in einer Lackierung
- 35 richtig orientieren, ein Verhältnis Pigmentdicke : Pigmentlänge von etwa 1:5 aufweisen. Mit Hilfe bekannter Verfahren lassen sich Mehrschichtpigmente daher nur mit Durchmessern von etwa 70 µm herstellen, die für viele Anwendungen zu groß sind. Auch die Herstellung von Pigmenten mit Durchmessern von  $\leq 30$  µm ist bereits
- 40 problematisch.

- Die mit Hilfe bekannter Verfahren hergestellten Interferenzpigmente müssen für die Absorption des transmittierenden Wellenlängenbereiches entweder zusätzliche Pigmente in der Cholestermatrix
- 45 enthalten oder auf einen farbigen Untergrund aufgebracht werden. Beim Einbau von Fremdpigmenten in die flüssigkristalline Masse ist von Nachteil, dass durch Absorption und Streulicht ein erheb-



licher Teil des reflektierenden Wellenbereiches absorbiert bzw. gestreut wird, so dass der besondere Vorteil der Interferenzpigmente auf cholesterischer Basis weitgehend aufgehoben wird. Das gleiche Problem tritt auf, wenn man cholesterische Pigmente mit 5 absorbierenden Pigmenten in Lackzubereitungen einmischt. Farbeindruckstörende Reflexionen sind nur vermeidbar, wenn das absorbierende Pigment möglichst feinteilig in die Cholestermatrix eindispergiert wird. Nach allgemeinen Erfahrungen gelingt dies nur, wenn das Pigment mit eigens auf die Pigmentoberfläche abgestimm- 10 ten Additiven dispergiert wird. Diese Verbindungen, wie z. B. Fettsäuren, Salze der Fettsäuren, Sojalecithine oder Phosphorsäureester stören jedoch die Ausbildung der helikalen Orientierung und verhindern damit eine optimale Farbausbildung. Erfolgt die Absorption dagegen über eine farbige Unterschicht, ist eine 15 gleichmäßig hohe Untergrundqualität notwendig, um den erwünschten Gesamteindruck der Effektbeschichtung zu erzielen. Daher muss ein erheblicher Aufwand zur Vorbehandlung des Untergrundes getrieben werden. Ein idealer Untergrund für maximale Brillanz müsste schwarz/spiegelglänzend beschaffen sein, was beispielsweise bei 20 Autokarosserien nur sehr schwierig zu realisieren ist.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Effektpigmente und -folien bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Eine weitere Auf- 25 gabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung cholesterischer Schichten bereitzustellen.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die der Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben gelöst werden können, wenn man zur Her- 30 stellung cholesterischer Schichten im Gegensatz zum Stand der Technik ein z. B. durch Verdünnen gießfähig gemachtes cholesterisches Gemisch verwendet.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur 35 Herstellung von cholesterischen Schichten, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf einen, vorzugsweise beweglichen, Träger wenigstens eine Schicht eines reaktiven, gießfähigen cholesterischen Gemischs, vorzugsweise durch Gießen, aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet. Vorzugsweise trägt man 40 das reaktive, gießfähige cholesterische Gemisch in der isotropen Phase auf. In einer bevorzugten Ausführungsform verdünnt man das reaktive, gießfähige cholesterische Gemisch vor dem Gießen und bildet die feste Cholesterenschicht gegebenenfalls unter (d. h. während oder nach) Entfernen des Verdünnungsmittels aus. Die Aus- 45 bildung der festen Cholesterenschicht kann durch Vernetzung, durch Polymerisation oder durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur (Einfrieren der cholesterischen Phase)

erfolgen, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter Vernetzung die kovalente Verknüpfung polymerer Verbindungen und unter Polymerisation die kovalente Verknüpfung monomerer Verbindungen zu Polymeren verstanden wird. Unter Härtung wird Vernetzung, 5 Polymerisation oder das Einfrieren der cholesterischen Phase verstanden. Ein Gemisch wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung als reaktiv bezeichnet, wenn wenigstens eine in dem Gemisch enthaltene Verbindung zur Ausbildung kovalenter Verknüpfungen befähigt ist.

10

Der bewegliche Träger ist vorzugsweise bandförmig und besteht z. B. aus einer Metall-, Papier- oder Kunststofffolienbahn.

Die erfindungsgemäße Herstellung cholesterischer Schichten, die 15 ihrerseits wiederum zur Produktion von Effektfolien und Effektpigmenten verwendet werden können, bietet eine Reihe überraschender Vorteile:

- 20 a) Entgegen bisheriger Annahmen ist eine Orientierung der Cholester-Helices insbesondere vorteilhaft bei Verwendung verdünnter Cholesterlösungen möglich. Entgegen der allgemeinen Erwartung beobachtet man eine besonders gleichmäßige Ausrichtung der Helices in den erfindungsgemäß hergestellten Schichten.
- 25 b) Eine Nachorientierung der gegossenen (noch unpolymerisierten bzw. unvernetzten) Schicht zur Ausrichtung der Cholesteren ist nicht notwendig.
- c) Die erzeugten Cholesterschichten besitzen eine extrem homogene Schichtdicke.
- 30 d) Äußerst dünne Cholesterschichten sind in reproduzierbarer Weise herstellbar.
- e) Die erzeugten Cholesterenschichten sind auf beiden Seiten extrem glatt und deshalb hochglänzend.
- f) Farbbrillanz und Glanz der damit hergestellten Effektfolien 35 und -pigmente sind im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verbessert.
- g) Eine kostengünstige Herstellung von Effektpigmenten und -folien sowie deren Verwendung bei der Serienproduktion von Wirtschaftsgütern, wie z. B. Kraftfahrzeugen, wird erstmals 40 ermöglicht.
- h) Brillante mehrschichtige Effektpigmente mit einem Durchmesser von 30 µm, insbesondere  $\leq 20$  µm, wie sie beispielsweise für Kfz-Lackierungen erwünscht sind, sind in reproduzierbarer Weise herstellbar.

45

- i) Der Farbeindruck der gehärteten Cholesterschicht ist von externen Stimuli weitgehend unabhängig, d. h. über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stabil.

5 Das cholesterische Gemisch wird vorzugsweise mit einem Anteil an Verdünnungsmittel von etwa 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere etwa 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere etwa 40 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt etwa 55 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des aufzubringenden Gemischs, aufgetragen.

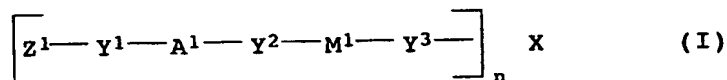
10

Vorzugsweise setzt man in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein gießfähiges, reaktives cholesterisches Gemisch ein, das ausgewählt ist unter Gemischen, enthaltend:

- 15 a) mindestens ein cholesterisches, polymerisierbares Monomer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder  
 b) mindestens ein achirales, nematisches, polymerisierbares Monomer und eine chirale Verbindung in einem inerten Verdünnungsmittel; oder  
 20 c) mindestens ein cholesterisches, vernetzbares Oligomer oder Polymer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder  
 d) ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel; oder  
 e) mindestens ein cholesterisches Polymer, dessen cholesterische  
 25 Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind in der DE-A-196 02 848 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

- 30 Insbesondere umfassen die Monomere a) mindestens ein chirales, flüssigkristallines, polymerisierbares Monomer der Formel I



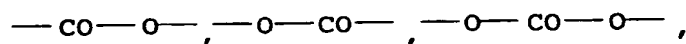
35

in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

40  $Z^1$  eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

40

$Y^1, Y^2, Y^3$  unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

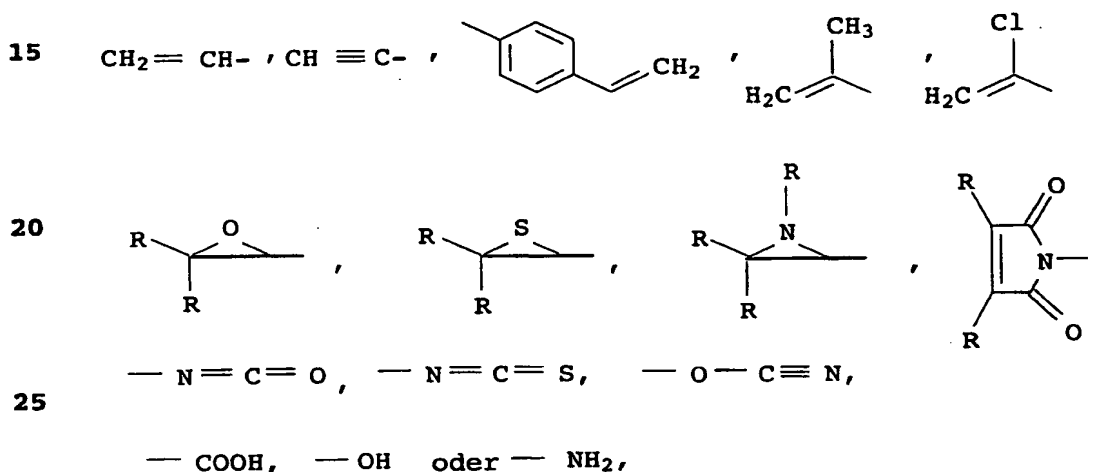


45



- A<sup>1</sup> ein Spacer,  
 M<sup>1</sup> eine mesogene Gruppe,  
 5 X ein n-wertiger chiraler Rest,  
 R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,  
 n 1 bis 6,  
 10 wobei die Reste Z<sup>1</sup>, Y<sup>1</sup>, Y<sup>2</sup>, Y<sup>3</sup>, A<sup>1</sup> und M<sup>1</sup>, gleich oder verschieden sein können, wenn n größer als 1 ist.

Bevorzugte Reste Z<sup>1</sup> sind:



wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasser-  
 30 stoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten. Von den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spontan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt. Die anderen genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Ver-  
 35 bindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können beispielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Polyamiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich be-  
 40 sonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen können dabei entweder in einer zweiten erfindungsgemäßen Verbindung vorhanden sein, die mit der ersteren gemischt wird, oder sie können durch Hilfsverbindungen, die 2 oder mehr dieser kom-  
 45 plementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

11

Besonders bevorzugte Gruppierungen  $Z^1-Y^1$  sind Acrylat und Methacrylat.

y<sup>1</sup>-y<sup>3</sup> können die oben genannten Bedeutungen haben, wobei unter  
5 einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung verstanden  
werden soll.

Als Spacer A<sup>1</sup> kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 1 oder mehrere, wie  
10 z. B. 2 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 oder 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH<sub>3</sub> unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl  
15 oder Ethyl in Betracht.

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

20  $-(\text{CH}_2)_p-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ ,  
 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2\text{CHO})_m\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{CH}_3)-$  oder  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{Cl})-$ ,

25 wobei  
m für 1 bis 3 und  
p für 1 bis 12 steht.

Die mesogene Gruppe  $M^1$  hat vorzugsweise die Struktur

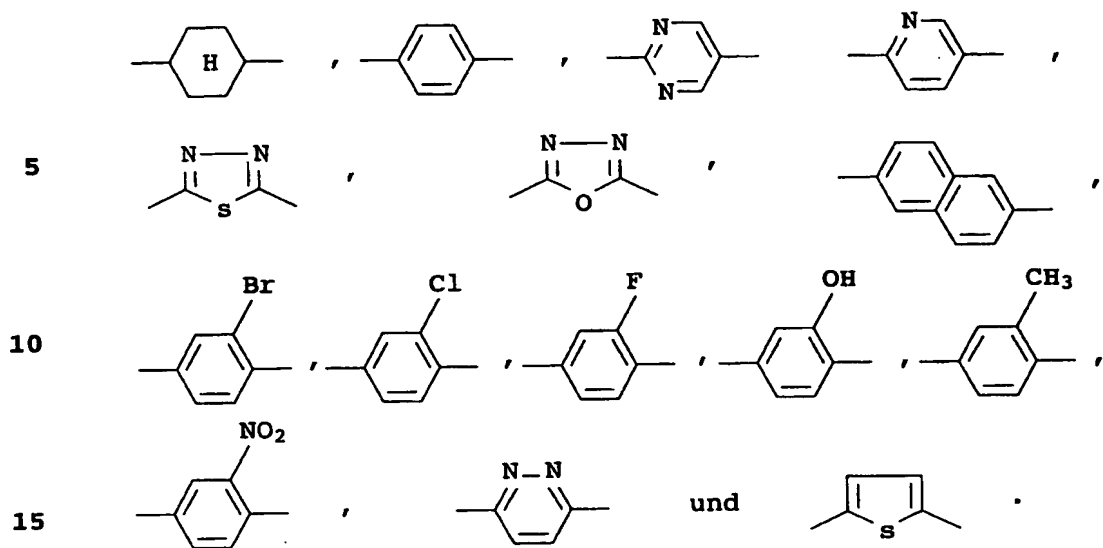
30 (T-Y<sup>8</sup>)<sub>s</sub>-T

wobei  $\gamma^8$  ein Brückenglied gemäß einer der Definitionen von  $\gamma^1$ , s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige  
35 isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische  
oder heteroaromatische Reste bedeuten.

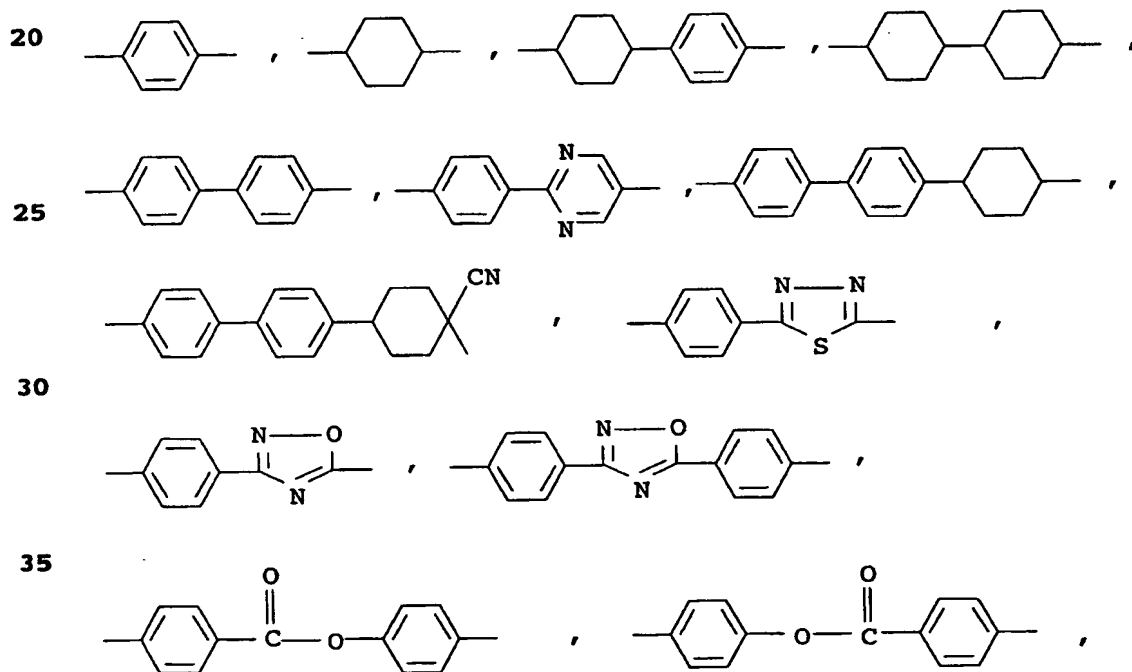
Die Reste T können auch durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevor-

40 zugte Reste T sind:

12

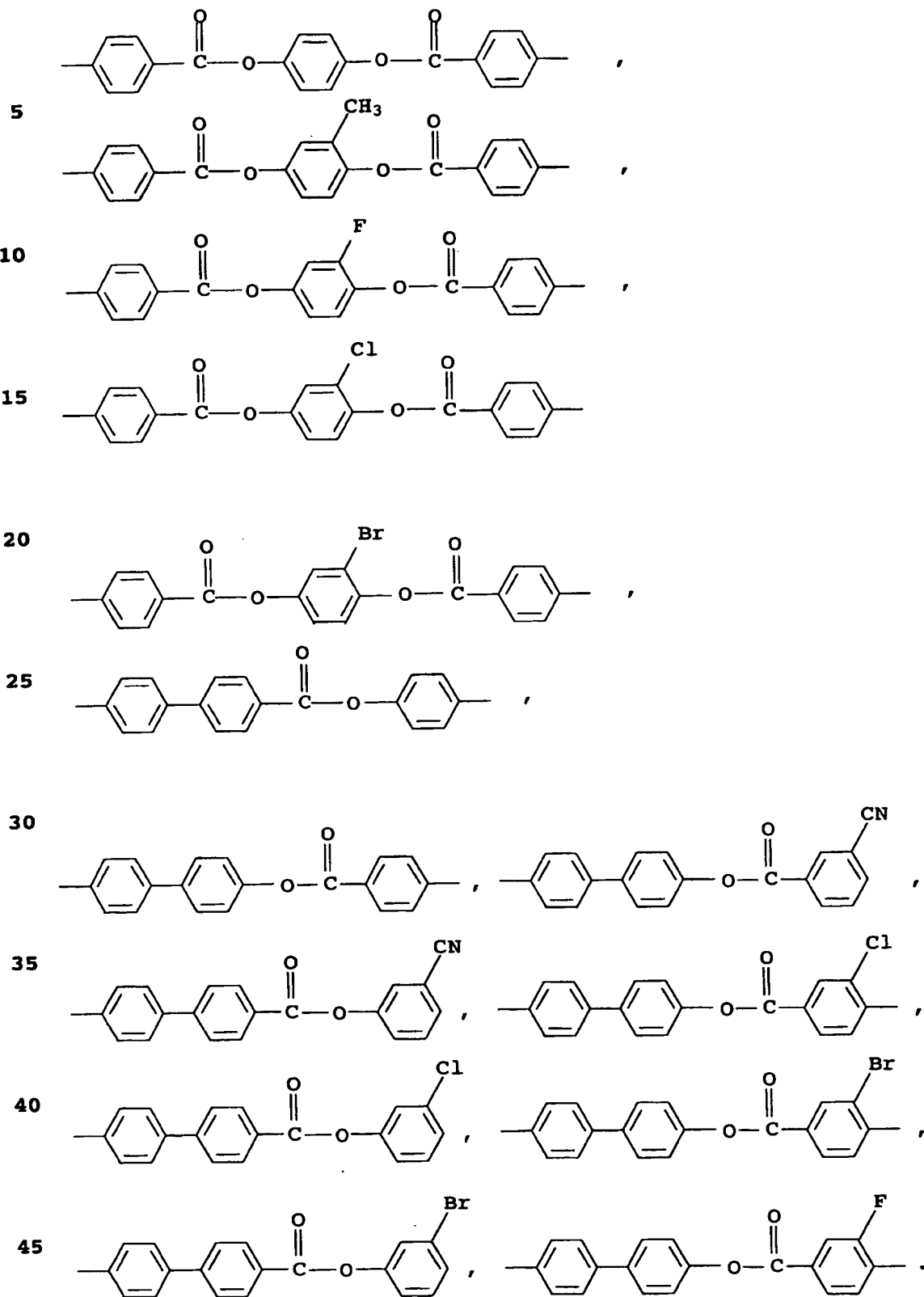


Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M<sup>1</sup>:



40

45

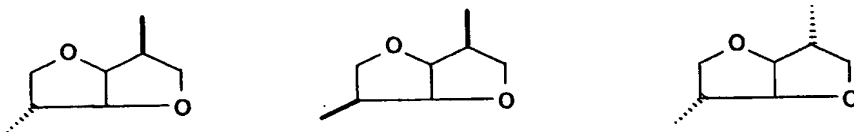


Von den chiralen Resten X der Verbindungen der Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten.

5 Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

10

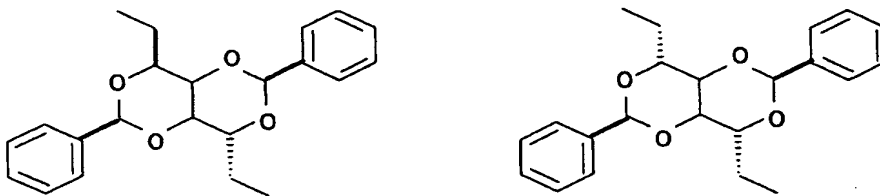


15

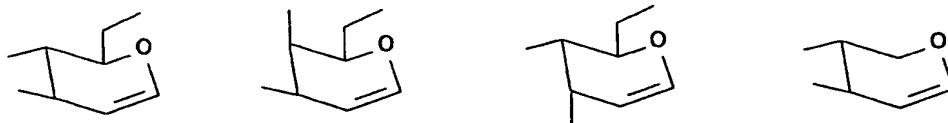


20

25



30



35



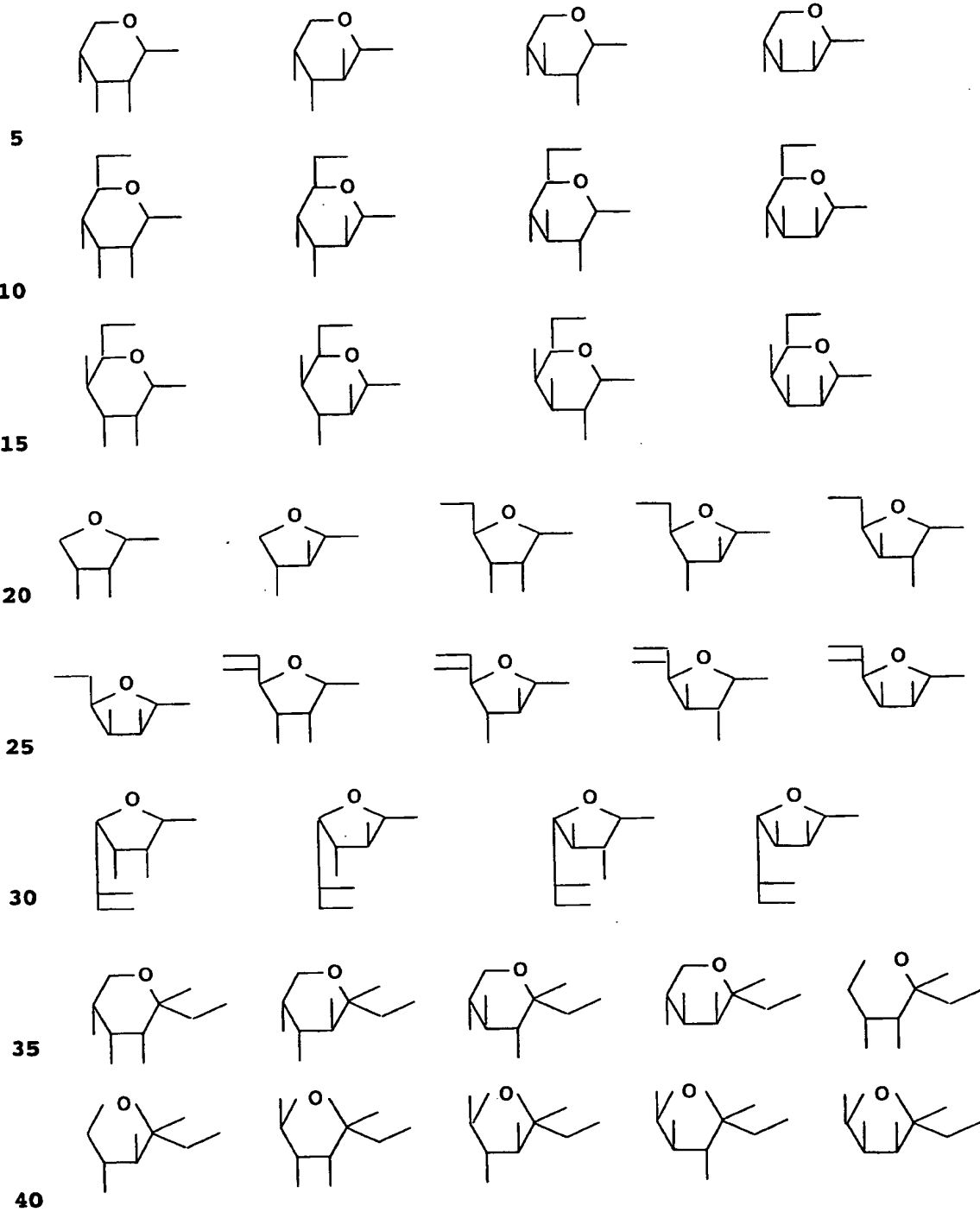
40



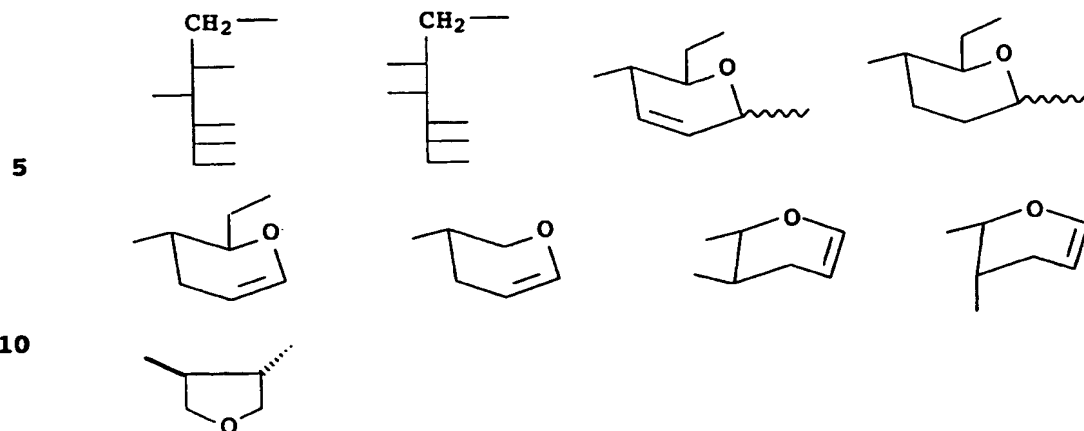
45



15

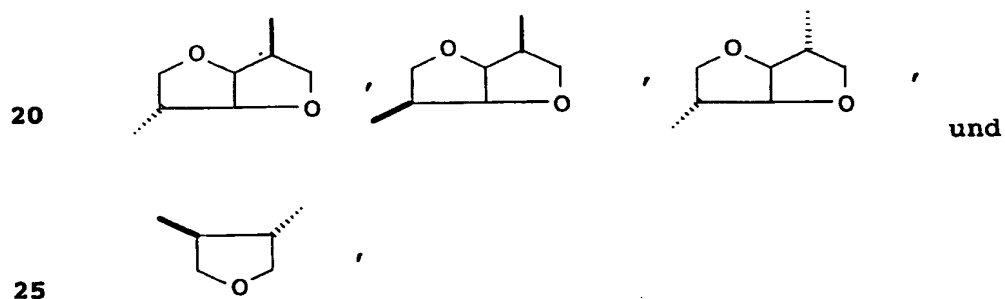


16

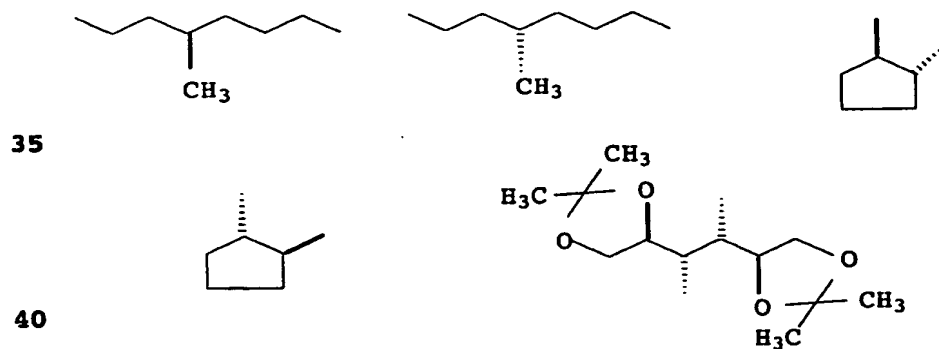


Besonders bevorzugt sind

15



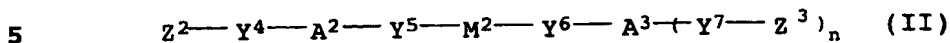
Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende  
30 Strukturen aufweisen:



Weitere Beispiele sind in der deutschen Anmeldung P 43 42 280.2  
aufgeführt.

45 n ist bevorzugt 2.

Als bevorzugte Monomere der Gruppe b) enthält das polymerisierbare Gemisch im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomer der Formel II



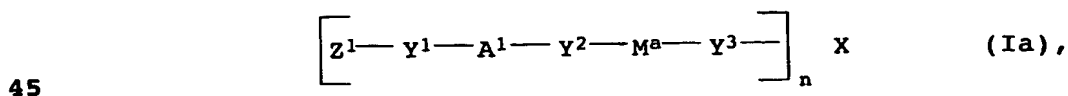
in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

- 10  $Z^2, Z^3$  gleiche oder verschiedene polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten
- $n$  0 oder 1
- 15  $Y^4, Y^5, Y^6, Y^7$  unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,
- 20  $-CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-,$   
 $-CO-N(R)-$  oder  $-N(R)-CO-,$
- $A^2, A^3$  gleiche oder verschiedene Spacer und
- 25  $M^2$  eine mesogene Gruppe.

Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder  $Y^4$  bis  $Y^7$ , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der Formel I.

- 30 Außerdem enthält das Gemisch nach b) eine chirale Verbindung. Die chirale Verbindung bewirkt die Verdrillung der achiralen flüssigkristallinen Phase zu einer cholesterischen Phase. Dabei hängt das Ausmaß der Verdrillung von der Verdrillungsfähigkeit des
- 35 chiralen Dotierstoffs und von seiner Konzentration ab. Damit hängt also die Ganghöhe der Helix und wiederum auch die Interferenzfarbe von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs ab. Es kann daher für den Dotierstoff kein allgemeingültiger Konzentrationsbereich angegeben werden. Der Dotierstoff wird in der
- 40 Menge zugegeben, bei der der gewünschte Farbeffekt entsteht.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia



in der  $Z^1$ ,  $Y^1$ ,  $Y^2$ ,  $Y^3$ ,  $A^1$ ,  $X$  und  $n$  die obengenannten Bedeutung haben und  $M^a$  ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

- 5 Der Molekülteil  $M^a$  ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird.  $M^a$  muß jedoch nicht mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung der flüssig-
- 10 kristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in  $M^a$  enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T, bevorzugte Strukturen  $M^a$  solche der oben genannten Formel  $(T-Y^8)_s-T$ . Weitere Monomere und chirale Verbindungen der Gruppe b) sind in der WO 97/00600 und der ihr zugrundeliegenden DE-A-195 324 08 be-
- 15 schrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulose-derivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, insbesondere cholesterische Mischester von

20

- (VI) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit  
(VII) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und  
(VIII) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.

25

- Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Etherfunktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente VI geradkettige oder verzweigte  $C_2$ - $C_{10}$ -Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente
- 30 VI der erfindungsgemäßen Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellu-
- 35 lose können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50 % davon können auch durch Alkylgruppen (insbesondere  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppen) ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.

- 40 Als Komponente VII der einsetzbaren Mischester sind geradkettige aliphatische  $C_1$ - $C_{10}$ -Carbonsäuren, insbesondere  $C_2$ - $C_6$ -Carbonsäuren, verzweigte aliphatische  $C_4$ - $C_{10}$ -Carbonsäuren, insbesondere  $C_4$ - $C_6$ -Carbonsäuren oder geradkettige oder verzweigte Halogencarbonsäuren brauchbar. Die Komponente VII kann auch Benzoesäure
- 45 oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenyllessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Komponente VII ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Butter-

säure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

5 Vorzugsweise ist die Komponente VIII ausgewählt unter ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.

10

Die Komponente VIII der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.

15

Vorzugsweise ist die Komponente VI mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente VII und VIII verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30 %, insbesondere 1 bis 20 % oder 1 bis 10 %, besonders bevorzugt etwa 5 bis 7 % der OH-Gruppen der Komponente VI mit der Komponente VIII verestert.

20

Das Mengenverhältnis der Komponente VII zu Komponente VIII bestimmt den Farbton des Polymers.

25

Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesterischen Polyester oder Polycarbonate.

30

Weiterhin sind vernetzbare Oligo- oder Polyorganosiloxane einsetzbar, wie sie z. B. aus der EP-A-0 358 208, der DE-A-195 41 820 oder der DE-A-196 19 460 bekannt sind.

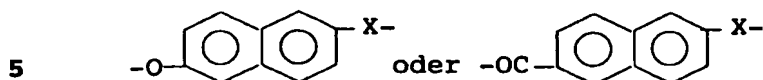
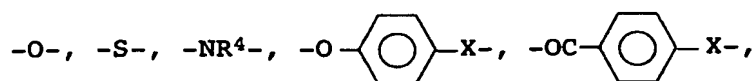
35 Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel  $R^3C\equiv C-CH_2-$ , worin R<sup>3</sup> für H, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Aryl oder Ar-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das

40

Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter

45

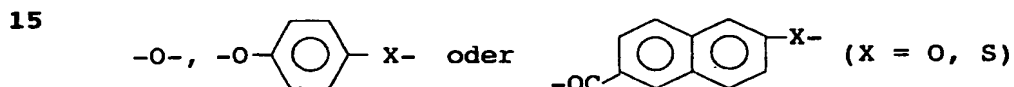
20



(die Propargylgruppe ist an X gebunden),

10 worin  $R^4$  für H,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht, X für O, S oder  $NR^2$  steht, und  $R^2$  für H,  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Phenyl steht.

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylendgruppe über



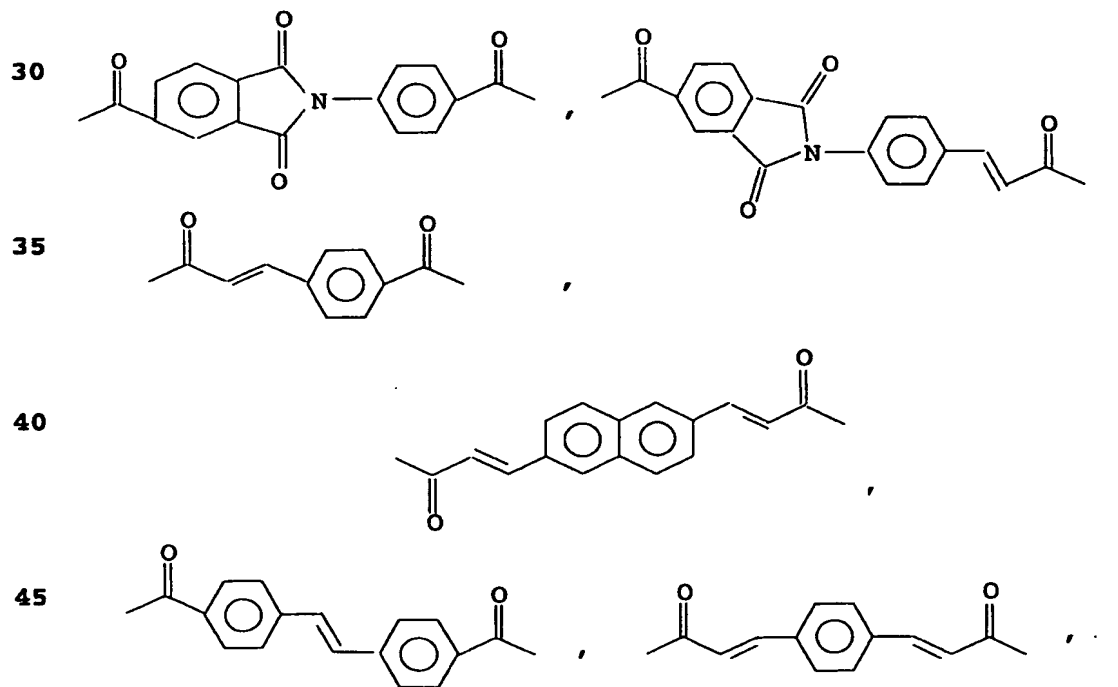
gebunden.

20 Die Polyester enthalten vorzugsweise

(IX) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäureeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische Hydroxycarbonsäureeinheit und

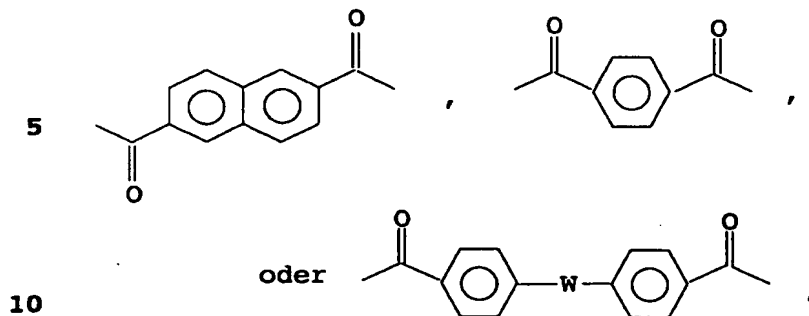
25 (X) mindestens eine Dioleinheit.

Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



21

insbesondere solche der Formel



wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, wobei in den obigen Formeln

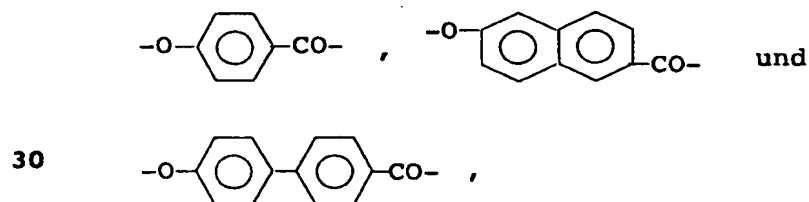
W für NR, S, O, (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> oder eine Einfachbindung steht,

20 R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und

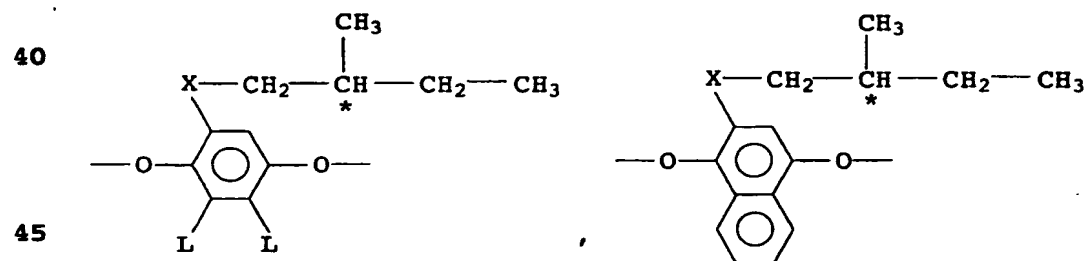
p und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

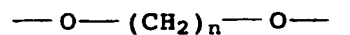
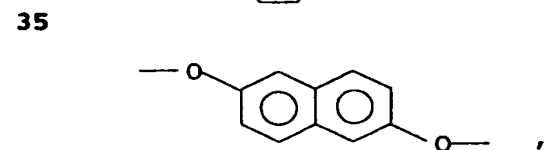
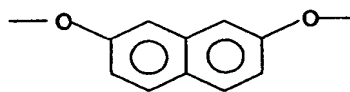
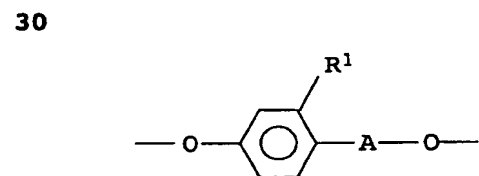
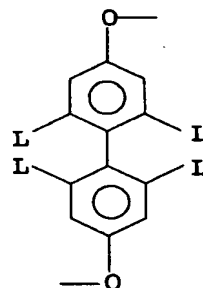
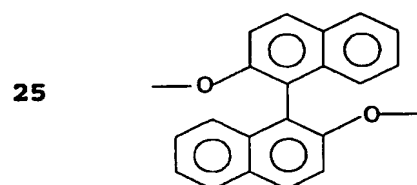
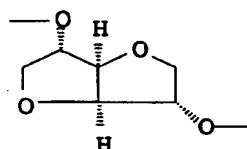
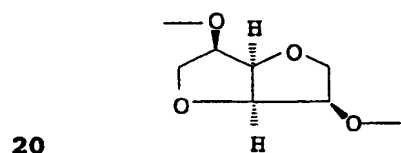
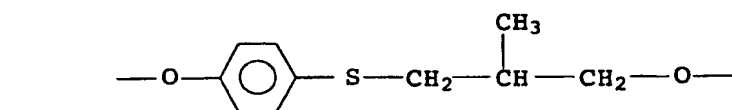
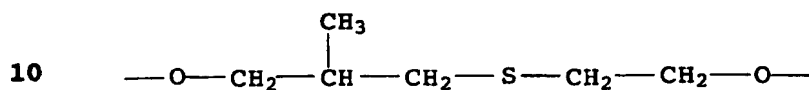
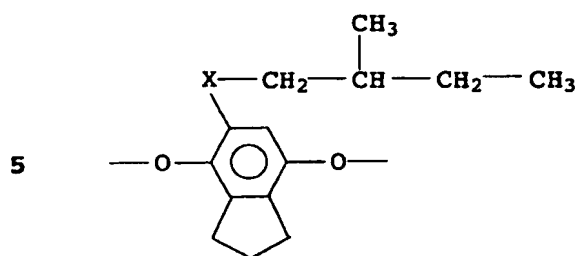
25 Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Phenyl.

Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel

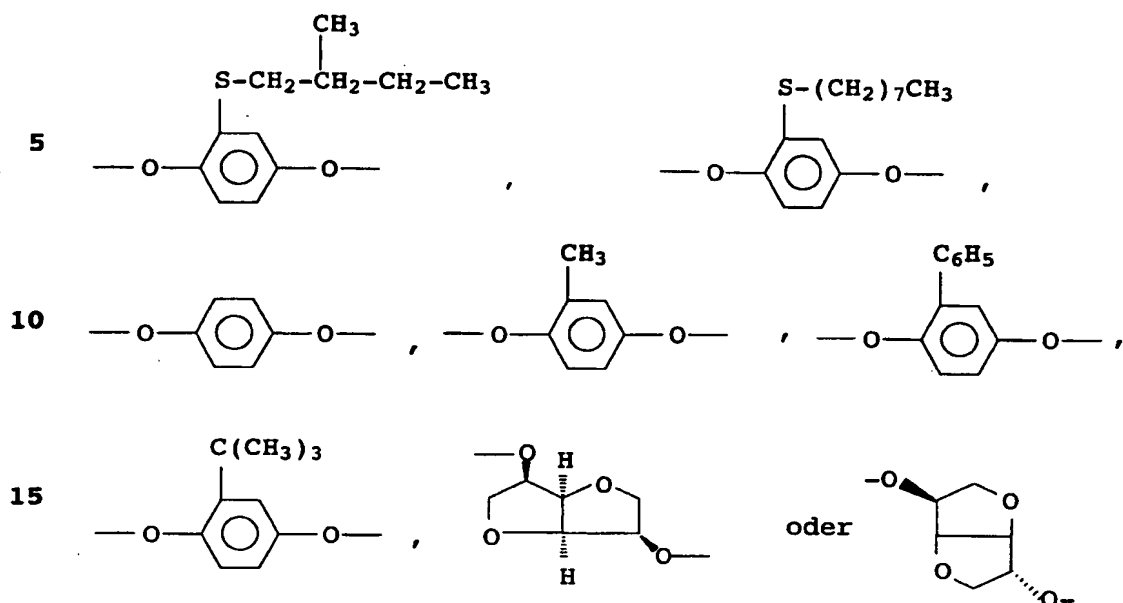




40  
insbesondere solche der Formel

45



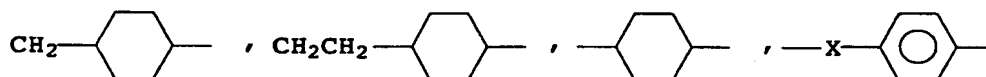


20 wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH<sub>2</sub> oder eine Einfachbindung steht,

25 A eine Einfachbindung, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, S(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, NR(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,



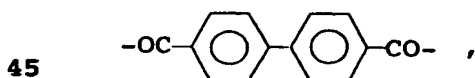
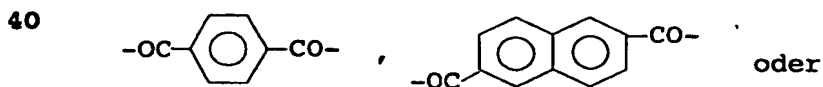
30 oder bedeutet,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

35 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

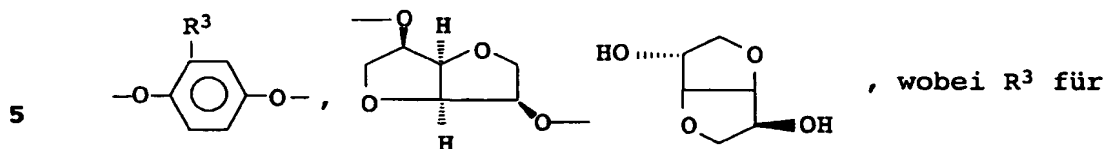
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureeinheit der Formel



24

und mindestens eine Dioleinheit der Formel

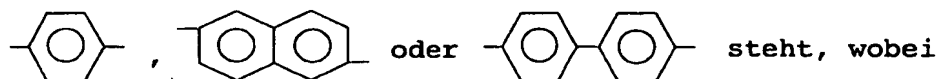


H, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere CH<sub>3</sub> oder C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, oder Phenyl steht, enthalten.

10

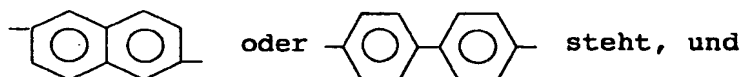
Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel P-Y-B-CO-O-A-O-CO-B-Y-P, worin P für eine Propargylendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder NR<sup>2</sup> (R<sup>2</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl) steht, B für

15



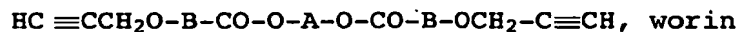
jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben genannten Dioleinheiten steht.

25 Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für



30

insbesondere Diester der Formel



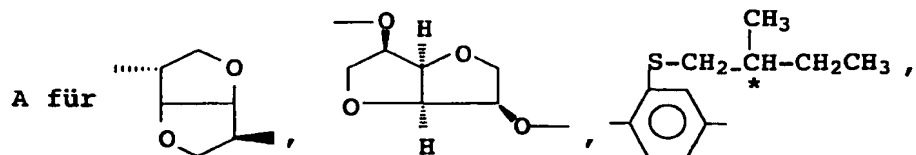
35

40

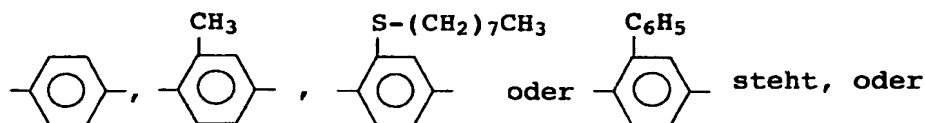
45

(XI) B für  und

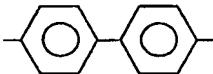
5



10



15

(XII) B für  steht, und

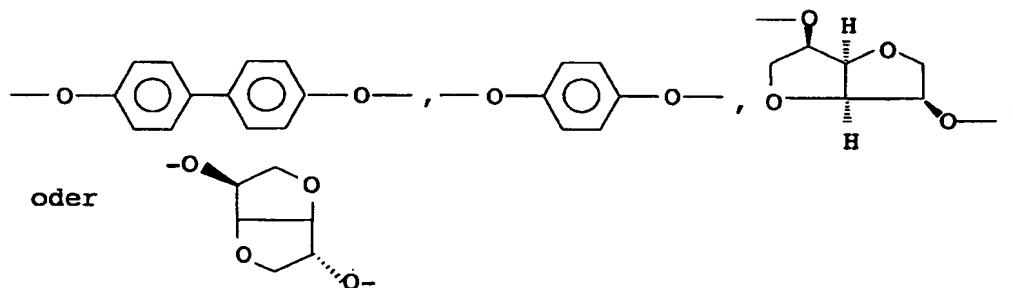
20

A die unter XI genannten Bedeutungen besitzt.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Polycarbonate, die mindestens eine Dioleinheit der oben genannten Formeln,

25 insbesondere der Formeln

30

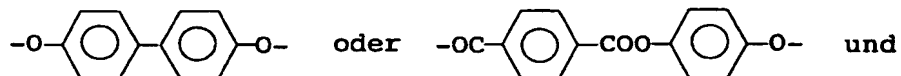


35

eingebaut enthalten.

Bevorzugte Polycarbonate sind dabei solche, die als Dioleinheiten mindestens eine mesogene Einheit der Formel

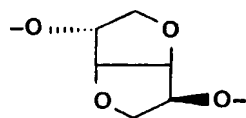
40



mindestens eine chirale Einheit der Formel

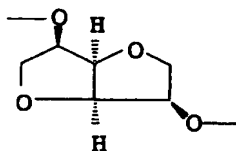
45

5



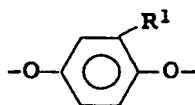
oder

26



und gegebenenfalls eine nicht-chirale Einheit der Formel

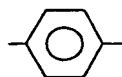
10



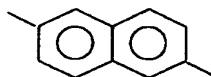
enthalten, wobei  $R^1$  die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und  
15 insbesondere für H oder  $CH_3$  steht.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche mit Propargylend-  
gruppen der Formel  $HC\equiv CCH_2O-R^5-CO$ , worin  $R^5$  für

20

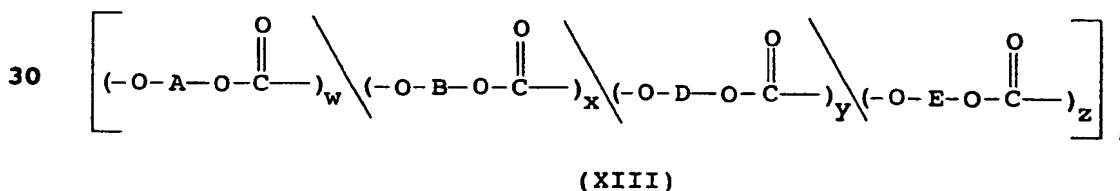


oder



steht.

Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycar-  
bonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Grup-  
pen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der  
25 DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der  
Formel XIII

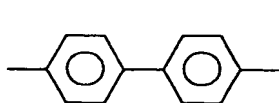


35 wobei das Molverhältnis  $w/x/y/z$  etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0  
bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molver-  
hältnis  $w/x/y/z$  von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0  
bis 5.

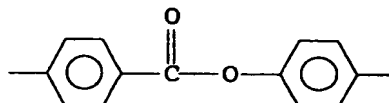
40 In der Formel XIII steht

A für eine mesogene Gruppe der Formel

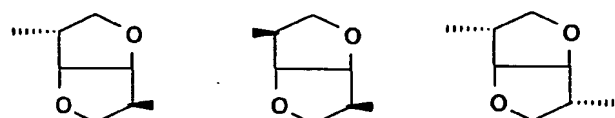
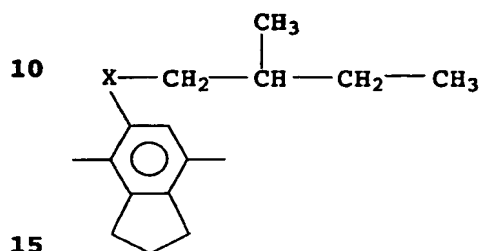
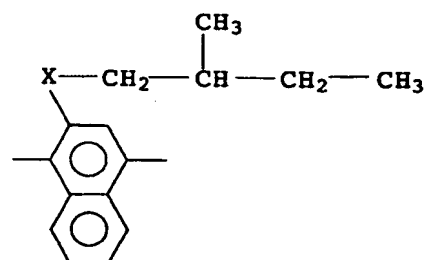
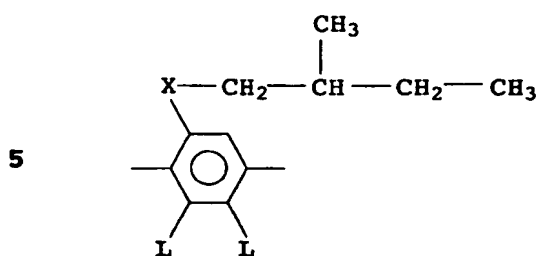
45



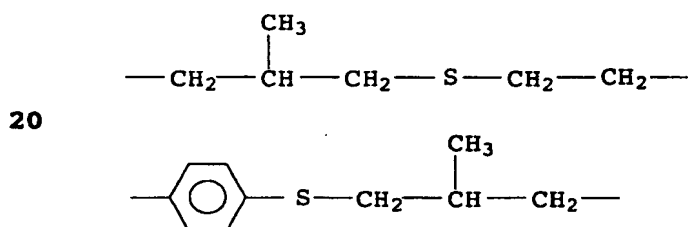
oder



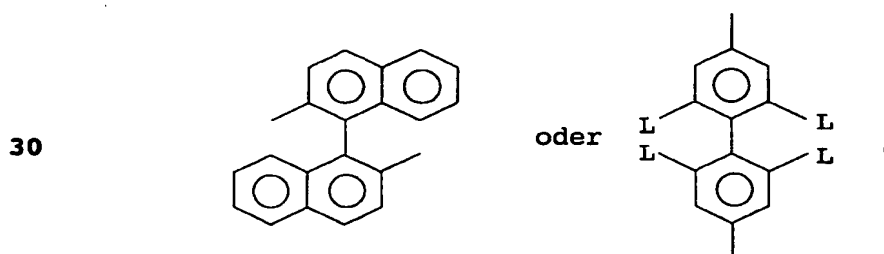
B für eine chirale Gruppe der Formel



, (Isosorbid) , (Isomannid), (Isoidid),

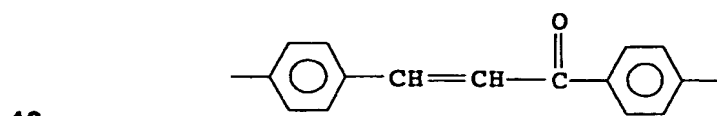


25

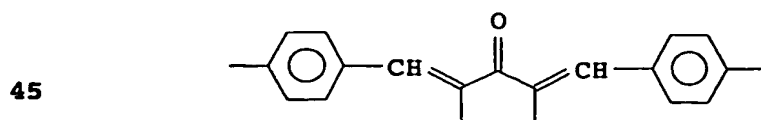


35

D für eine photoreaktive Gruppe der Formel



oder



und

E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel



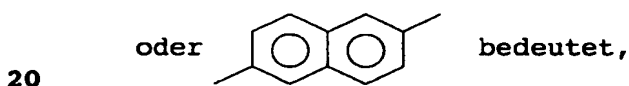
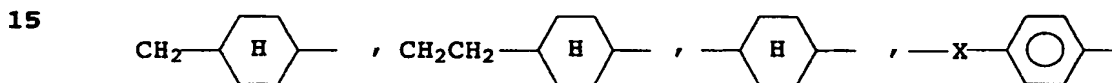
wobei in den obigen Formeln

10 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH<sub>2</sub> oder eine Einfachbindung steht,

R für Alkyl oder Wasserstoff steht,

A eine Einfachbindung, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, S(Cu<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, NR(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>,

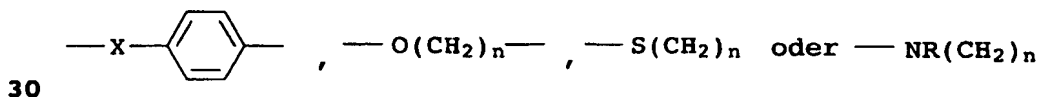


R<sup>1</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

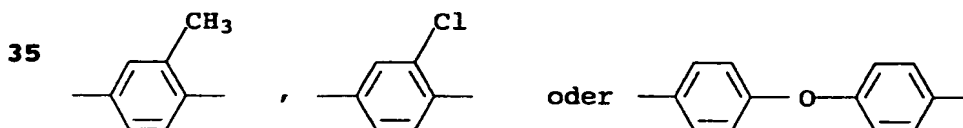
n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

25

Wenn R<sup>1</sup> für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen oder wenn R<sup>1</sup> für H oder Alkyl und A für



steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Beispiele hierfür sind



40 Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale Komponente.

Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstruktureinheiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem

45 Interferenzfarbton.

Geeignete Polymere der Gruppe e) sind chiral nematische Polyester mit flexiblen Ketten, die Isosorbid-, Isomannid- und/oder Isoidideinheiten, vorzugsweise Isosorbideinheiten, umfassen und zur Flexibilisierung der Ketten mindestens eine Einheit enthalten, 5 die ausgewählt ist unter (und abgeleitet von)

- (a) aliphatischen Dicarbonsäuren,
- (b) aromatischen Dicarbonsäuren mit flexiblem Spacer,
- (c)  $\alpha,\omega$ -Alkanoiden,
- 10 (d) Diphenolen mit flexiblem Spacer und
- (e) Kondensationsprodukten aus einem Polyalkylenterephthalat oder Polyalkylennaphthalat mit einem acylierten Diphenol und einem acylierten Isosorbid,

15 wie sie in der DE-A-197 04 506 beschrieben werden.

Die Polyester sind nicht kristallin und bilden stabile Grandjean-Texturen aus, die sich beim Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur einfrieren lassen. Die Glasübergangstemperaturen der Polyester wiederum liegen trotz der Flexibilisierung oberhalb von 20 80 °C, vorzugsweise oberhalb von 90 °C, insbesondere oberhalb von 100 °C.

Die einsetzbaren Polyester enthalten als Einheiten (a) vorzugsweise 25 solche der Formel

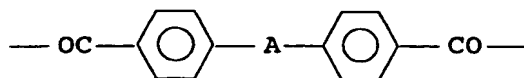


30

wobei n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12 steht und besonders bevorzugt Adipinsäure;

35

als Einheiten (b) vorzugsweise solche der Formel



40

wobei

45

A für  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$  oder  $(\text{CH}_2)_o\text{—O—}(\text{CH}_2)_p$  steht,

30

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen;

als Einheiten (c) vorzugsweise solche der Formel

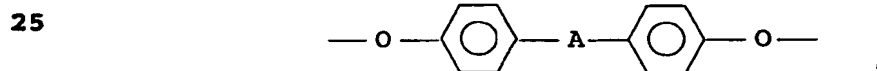


15 wobei

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

20 m für eine Zahl im Bereich von 1 bis 10 steht; und

als Einheiten (d) vorzugsweise solche der Formel



30 wobei

A für  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$  oder  $(\text{CH}_2)_o\text{—O—}(\text{CH}_2)_p$  steht,

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

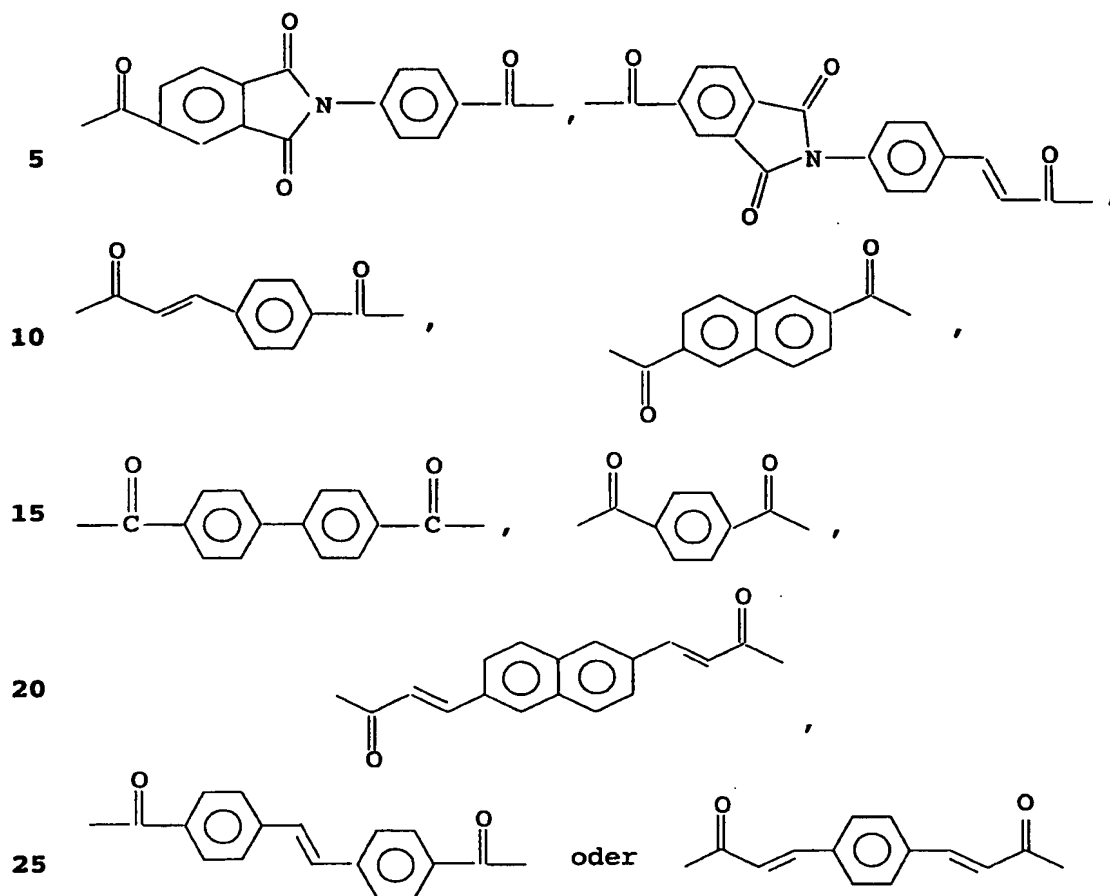
o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen.

40 Die einsetzbaren Polyester enthalten außerdem als nicht flexible Säurekomponente vorzugsweise Dicarbonsäureeinheiten der Formel

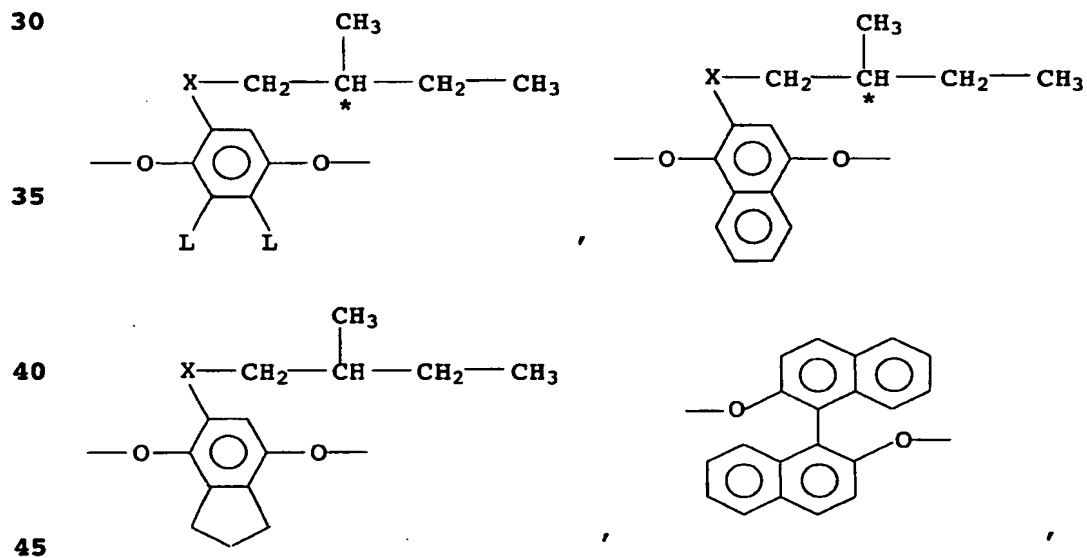
45



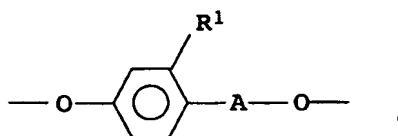
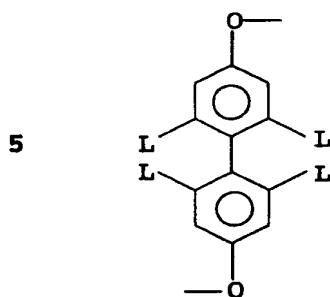
31



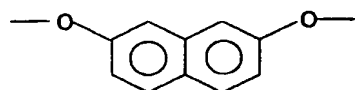
und als nicht flexible Alkoholkomponente Dioleinheiten der Formel



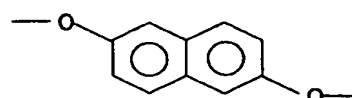
32



10



oder



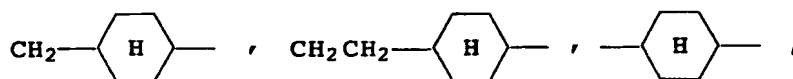
15

wobei in den obigen Formeln

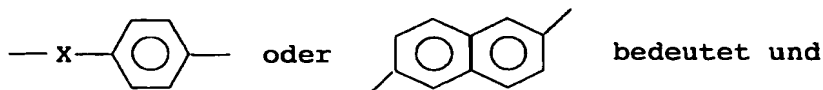
20 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH<sub>2</sub> oder eine Einfachbindung steht,

25 A eine Einfachbindung



30



wobei

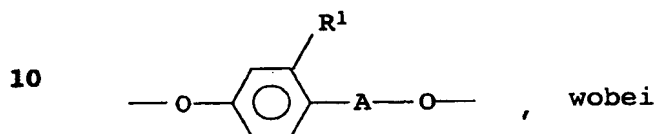
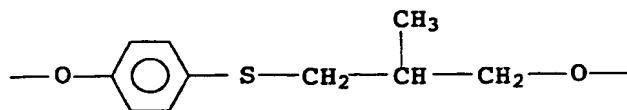
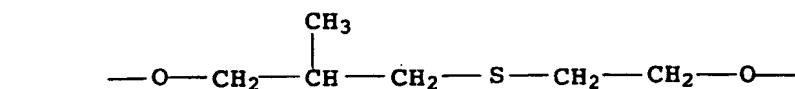
35 R<sup>1</sup> Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet.

Gegebenenfalls enthalten die einsetzbaren Polyester zusätzliche flexible Dioleinheiten der Formel

40

45



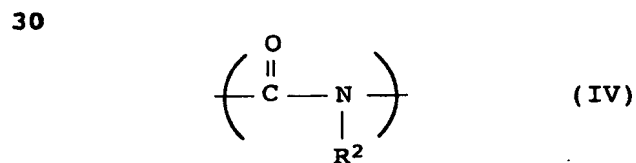
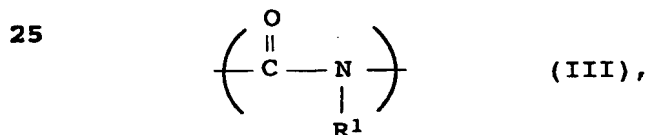
$\text{R}^1$  Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet,

15

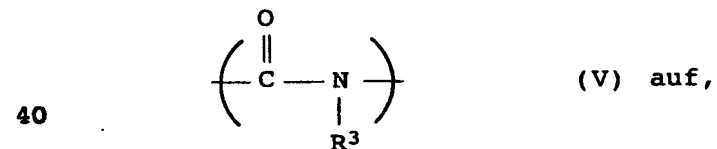
A  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{O}(\text{CH}_2)_n$ ,  $\text{S}(\text{CH}_2)_n$  oder  $\text{NR}(\text{CH}_2)_n$  bedeutet und

n eine Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

20 Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der US-A-08 834 745 beschrieben werden. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln



35 und gegebenenfalls der Formel



worin

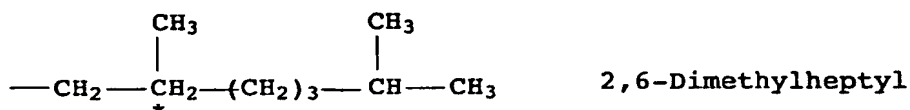
45  $\text{R}^1$  für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

R<sup>2</sup> für einen vernetzbaren Rest steht und

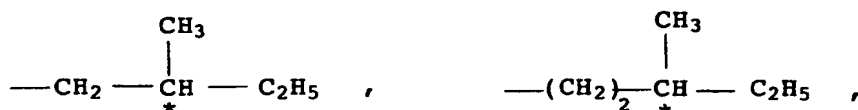
R<sup>3</sup> für einen achiralen Rest steht.

- 5 Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes und unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>-, besonders bevorzugt C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>-, insbesondere C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl zu verstehen.
- 10 Vorzugsweise ist R<sup>1</sup> ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-, Alkylphenyl- oder C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fettsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen oder C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Dialkylketonen. Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über
- 15 den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R<sup>1</sup> kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthiogruppen.
- 20 Vorzugsweise ist R<sup>1</sup> ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fettsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen, C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Dialkylketonen und epoxidierten C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Epoxyalkylresten, wobei R<sup>1</sup> durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF<sub>3</sub>. Bevorzugte
- 25 Substituenten für verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alkoxyreste sind ausgewählt unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN; für Ester von C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fettsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkanolen unter Alkoxygruppen, Halogenatomen, CN oder CF<sub>3</sub> und für C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Dialkylketone unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.
- 30 Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R<sup>1</sup> eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R<sup>1</sup>, die ausgewählt sind unter

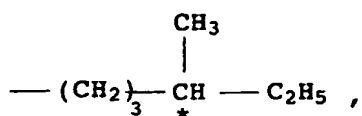
35



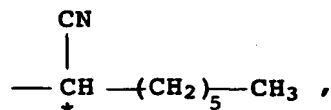
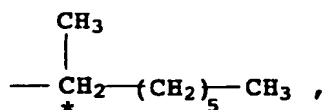
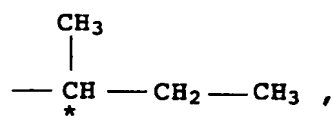
40



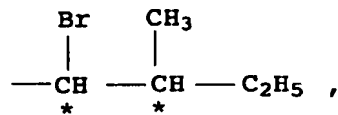
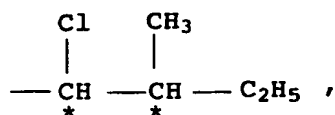
45



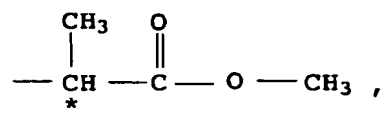
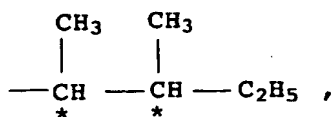
5



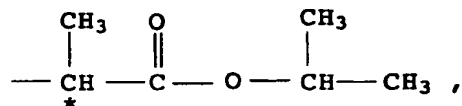
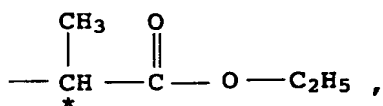
10



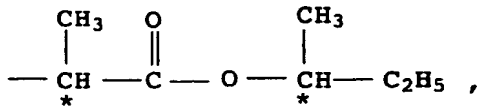
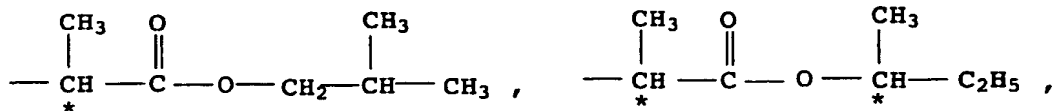
15



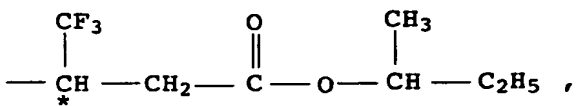
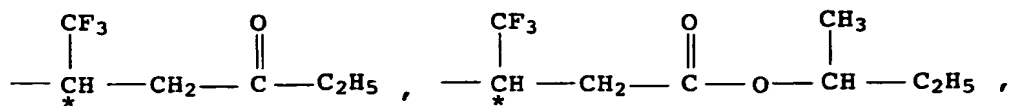
20



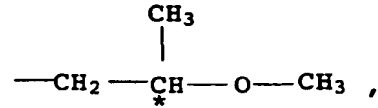
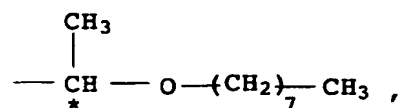
25



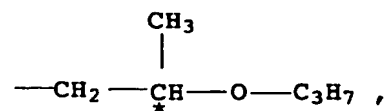
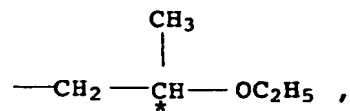
30



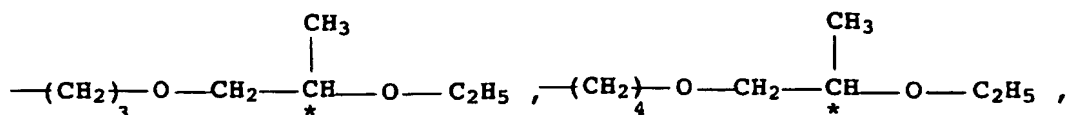
35



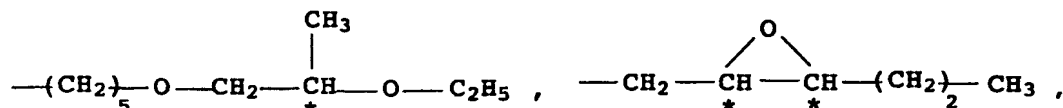
40



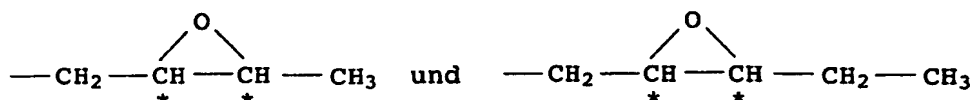
45



5



10



15

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente III der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

- Der Rest  $R^2$  der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise ausgewählt unter  $C_3$ - $C_{11}$ -Alkenylresten,  $C_4$ - $C_{11}$ -Vinyletherresten (= Vinyl- $C_2$ - $C_9$ -Alkylethern), ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_{11}$ -Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten  $C_3$ - $C_6$ -Monocarbonsäuren mit  $C_2$ - $C_6$ -Alkanolen, wobei die Bindung an das N-Atom über den Alkanolrest des Esters erfolgt. Besonders bevorzugt ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

30

Der Rest  $R^3$  besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest  $R^1$ . Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

- 35 Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes  $R^3$  eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente V der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Heptylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abgeleitet.

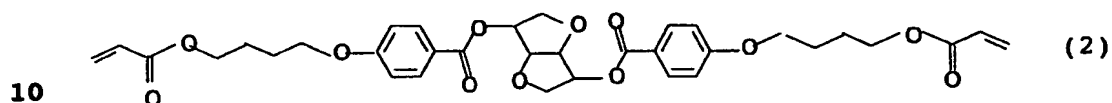
40

Die Komponenten III, IV und V sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis III:IV:V von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders bevorzugtermaßen etwa 15:10:75 vorhanden.

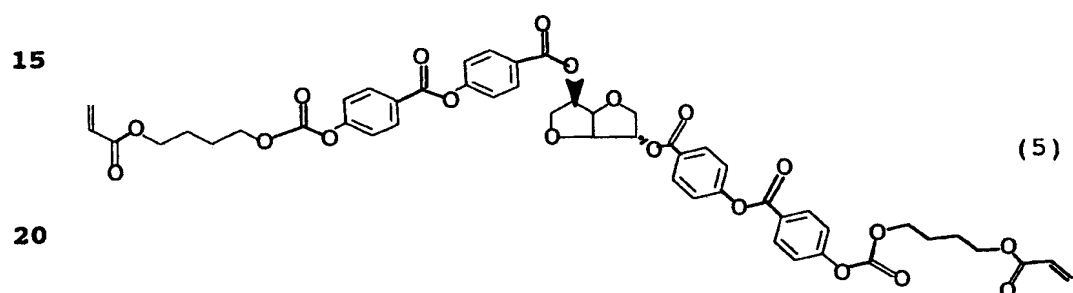
45

Die Einheiten III, IV und V können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

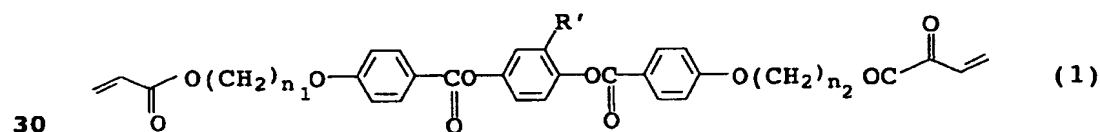
Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von chiralen Verbindungen und nematischen Monomeren der Gruppe b), insbesondere von chiralen Verbindungen der Formel 2:



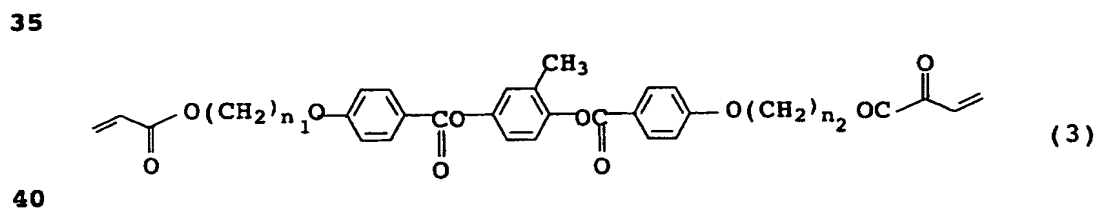
oder der Formel 5:



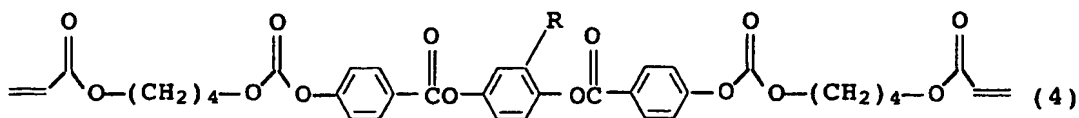
25 und nematischen Monomeren der Formel 1:



oder bevorzugt der Formel 3:



oder besonders bevorzugt der Formel 4:



5

wobei in den Formeln 1 und 3  $n_1$  und  $n_2$  unabhängig voneinander für 4 oder 6 stehen,  $R'$  in Formel 1 für H oder Cl steht und die Monomeren der Formel 1 oder 3 vorzugsweise als Gemische von Verbindungen mit  $n_1/n_2 = 4/4, 4/6, 6/4$  oder  $6/6$  eingesetzt werden, und R in Formel 4 für H, Cl oder  $\text{CH}_3$  steht. Erfindungsgemäß einsetzbar sind jedoch auch andere cholesterische Gemische, beispielsweise die in der EP-A-686 674 offenbarten Gemische.

15

In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Verdünnungsmittel sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäureester, cyclische Ether und Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, sowie Ketone, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon, und insbesondere Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methylethylketon (MEK).

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

- Ester  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Mono- oder Dicarbonsäuren, mit  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -Alkanolen,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{12}$ -Alkandiolen oder deren  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;
- Vinyl- $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ -alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyl-octylether;

45



- Vinylester von C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl Laurat;
  - C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
  - 5 - N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;
  - vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
  - 10 - Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.
- 15 Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders
- 20 bevorzugtes polymerisierbares Verdünnungsmittel ist Styrol.
- Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können in kleinen Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel zusätzlich zu dem inneren Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zu-
- 25 setzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis-, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacrylate. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.
- 30 Gegebenenfalls kann auch Wasser dem Verdünnungsmittel zugesetzt sein oder sogar als alleiniges Verdünnungsmittel eingesetzt werden.
- 35 Das vernetzbare oder polymerisierbare Gemisch kann für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutylbenzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid,
- 40 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-{methylthio} phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon,
- 45 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethyl-

amino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Iso-  
propyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campher-  
chinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und  
4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzo-  
5 phenon, ( $\eta^5$ -Cyclopentadienyl) ( $\eta^6$ -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexa-  
fluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder  
Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacry-  
lat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, 4-(1,1-Di-  
methylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und  
10 Tripropylenglykoldiacrylat.

Die Brillanz der Pigmentschicht kann durch Zugabe geringer Mengen  
geeigneter Verlaufsmittel gesteigert werden. Einsetzbar sind etwa  
0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf  
15 die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel  
sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylat-  
polymere, wie die unter der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der  
Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatcopolymere und die unter der  
Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifi-  
20 zierten silikonfreien Acrylatpolymere.

Gegebenenfalls enthält das polymerisierbare oder vernetzbare Ge-  
misch auch Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse. Hierfür  
eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons,  
25 Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des  
2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphe-  
nylbenzotriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine  
oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder  
vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

30 Vorzugsweise weist das gießfähige, reaktive cholesterische Ge-  
misch eine Viskosität im Bereich von etwa 10 bis 500 mPas, insbe-  
sondere etwa 10 bis 100 mPas, gemessen bei 23 °C, auf.

35 Besonders bevorzugt bringt man das cholesterische Gemisch mit ei-  
ner Geschwindigkeit von etwa 1 bis 800 m/min, insbesondere etwa  
5 bis 100 m/min, auf den Träger auf.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-  
40 fahrens wird das Gemisch mittels eines Umkehrwalzenbeschichters,  
eines kiss coaters oder insbesondere mittels eines Extrusionsgie-  
ßers, Rakelgießers oder Messergießers, ganz besonders bevorzugt  
mittels eines Rakelgießers oder Messergießers auf die Unterlage  
aufgebracht.

Vorteilhaft wird das Gemisch mittels einer Gießvorrichtung aufgetragen, die das Gemisch beim Auftragen einem hohen Schergefälle unterwirft.

- 5 Vorzugsweise wird eine Gießvorrichtung verwendet, deren Gießspaltbreite im Bereich von etwa 2 bis 50  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 4 bis 15  $\mu\text{m}$  liegt. Vorteilhaft ist außerdem, bei einem Gießerüberdruck von etwa 0,01 bis 0,7 bar, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 bar zu arbeiten.

10

Erfindungsgemäß besonders geeignete Vorrichtungen zur Herstellung cholesterischer Schichten sind Beschichtungsmaschinen mit Messergießer-Auftragswerk, mit denen sich ein cholesterisches Gemisch auf eine Trägerfolie, die über eine mit sehr hoher Rundlaufge-

- 15 nauigkeit laufende Walze geführt wird, aufbringen lässt. Vorteilhafterweise ist das Gießmesser auf einen Präzisionsschlitten montiert, so dass sich ein definierter Spalt gegen die Trägerfolie genau einstellen läßt.

- 20 Gegebenenfalls wird die Beschichtungsmaschine mit Kühlvorrichtungen, beispielsweise mit Kühlwalzen, versehen, um auch temperaturempfindliche Folien als Unterlagen verwenden zu können.

Vorzugsweise erfolgt der Auftrag des cholesterischen Gemischs un-

- 25 ter erhöhtem Druck, insbesondere bei einem Gießerüberdruck im Bereich von etwa 0,01 bis 0,7 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,3 bar.

Die aufgetragene Schicht wird durch eine Trockenvorrichtung, beispielsweise durch einen Umlufttrockner, getrocknet und anschließend, oder anstelle des Trocknens, thermisch, durch UV-Strahlen oder durch Elektronenstrahlen polymerisiert bzw. vernetzt, wobei die Härtung durch UV-Strahlung oder durch Elektronenstrahlen bevorzugt ist.

35

Die aufgetragene Schicht wird vorzugsweise bis zu einem Restgehalt an flüchtigen Verdünnungsmitteln von weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der aufgetragenen Schicht, getrocknet. Die Trocknung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur

- 40 im Bereich von 20 bis 100 °C über einen Zeitraum von etwa 2 bis 60 Sekunden.

Die gehärtete cholesterische Schicht weist eine mittlere Trockenschichtdicke von 0,5 bis 20  $\mu\text{m}$ , wie z. B. 1 bis 10  $\mu\text{m}$  insbesondere

- 45 1 bis 4,5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 1 bis 3  $\mu\text{m}$ , oder 2 bis 4  $\mu\text{m}$  auf. Die erfindungsgemäß hergestellten cholesterischen Schichten weisen eine mittlere Schichtdickenschwankung von  $\pm 0,2 \mu\text{m}$  oder darun-

ter auf, was eine hohe Farbkonzanz der cholesterischen Schicht zur Folge hat. Die mittlere Schichtdickenschwankung kann in einfacher Weise, wie z. B. mikroskopisch anhand von Dünnschnitten, bestimmt werden. Eine geeignete Bestimmungsmethode kann bei-  
5 spielsweise in Anlehnung an die in der EP-A-0 566 100 beschriebene Methodik durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten cholesterischen Schichten können durch wenigstens einen der im Folgenden genannten Parameter  
10 zusätzlich charakterisiert werden:

- a) Rz (nach DIN 4768):  $\leq 210$  nm, insbesondere  $\leq 110$  nm, wie z. B. etwa 105 bis 40 nm;  
15
- b) Ra (nach DIN 4768/1):  $\leq 40$  nm, insbesondere  $\leq 20$  nm, vorzugsweise  $\leq 16$  nm, wie z. B. 15 bis 5 nm;
- 20 c) Glanz (nach DIN 67530) bei Cholesterauftrag auf eine schwarz rückbeschichtete PET-Folie und einem Messwinkel von  $60^\circ$ :  
 $\geq 90$ , wie z. B. 100 bis 190, und insbesondere  
 $\geq 100$ , wie z. B. 100 bis 130 bei Reflexionsmaximum im blauen Spektralbereich; oder  
25  $\geq 130$ , wie z. B. 130 bis 160 bei Reflexionsmaximum im grünen Spektralbereich; oder  
 $\geq 160$ , wie z. B. 160 bis 190 bei Reflexionsmaximum im roten Spektralbereich;
- 30 d) Domänendurchmesser:  $\geq 5$   $\mu\text{m}$ , insbesondere  $\geq 15$   $\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $\geq 20$   $\mu\text{m}$  oder  $\geq 25$   $\mu\text{m}$  mit Tendenz zur Auflösung;
- e) Tiefe der die Domänen begrenzenden Mikrorillen:  $\leq 110$  nm, insbesondere  $\leq 50$  nm, vorzugsweise  $\leq 15$  nm, wie z. B. 10 bis  
35 3 nm.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die ausgehärtete cholesterische Schicht vom Träger entfernt und gegebenenfalls zu Pigmenten zerkleinert.

40

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man den Träger mit wenigstens einem weiteren cholesterischen Gemisch gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet. Die cholesterischen Schichten  
45 können unterschiedliche Farben oder unterschiedliche Händigkeiten aufweisen. Insbesondere wird der Träger, nach oder zwischen der Auftragung der cholesterischen Schicht(en) mit wenigstens einer

weiteren Schicht beschichtet, die ausgewählt ist unter einer Releaseschicht, einer transmittierendes Licht absorbierenden Schicht, Klebeschicht, Stabilisatorschicht, Stützschrift oder Deckschicht.

5

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäß erhaltene, ausgehärtete mehrere Teilschichten umfassende Schichtstruktur vom Träger entfernt, in gewünschter Weise konfektioniert (z. B. Effektfolienbögen) oder gegebenenfalls zu

10 Effektpigmenten zerkleinert.

Brauchbare erfindungsgemäße Schichtstrukturen erhält man aber auch dann, wenn man den Träger von der cholesterischen Schichtstruktur nicht entfernt. So können beispielsweise erfindungsgemäß

15

Effektfolienbahnen hergestellt werden, welche als weiterer Bestandteil eine, vorzugsweise thermoplastische, Trägerfolie umfassen. Dies ermöglicht eine besonders rationelle Folienherstellung in großen Mengen.

20 Vorteilhafterweise werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Beschichtungsapparaturen eingesetzt, die präzise Einfach- oder Mehrfachbeschichtungen nicht nur mit cholesterischen Gemischen, sondern auch mit anderen gießbaren Systemen ermöglichen. Dies erlaubt die effiziente Herstellung von bandförmigem cholesterischen

25

Material, das eine oder mehrere Schichten umfasst und das je nach gewünschter Verwendung unterschiedliche Schichtfolgen aufweisen kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein,

30

vorzugsweise bahn- oder blattförmiges, cholesterisches Material, das folgende Schichtenfolge aufweist:

A) gegebenenfalls mindestens eine Releaseschicht,

35

B) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,

C) gegebenenfalls mindestens eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht,

40

D) gegebenenfalls mindestens eine weitere cholesterische Farbeffektschicht und

E) gegebenenfalls mindestens eine weitere Schicht, ausgewählt unter einer Releaseschicht, einer gegebenenfalls eingefärbten Schmelzkleberschicht oder einer gegebenenfalls eingefärbten thermoplastischen Schicht.

45

Beispiele für solche Schichtstrukturen sind:

- 1) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 2) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
5 eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise ab-  
sorbierende Schicht - mindestens eine cholesterische Farbef-  
fektschicht,
- 3) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
sche Farbeffektschicht,
- 10 4) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
sche Farbeffektschicht - mindestens eine transmittierendes  
Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht - min-  
destens eine cholesterische Farbeffektschicht,
- 5) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
15 eine Schmelzkleberschicht,
- 6) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
eine thermoplastische Schicht,
- 7) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise ab-  
20 absorbierende Schicht - mindestens eine cholesterische Farbef-  
fektschicht - mindestens eine Schmelzkleberschicht,
- 8) mindestens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise ab-  
sorbierende Schicht - mindestens eine cholesterische Farbef-  
25 fektschicht - mindestens eine thermoplastische Schicht,
- 9) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
sche Farbeffektschicht - mindestens eine Schmelzkleber-  
schicht,
- 10) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
30 sche Farbeffektschicht - mindestens eine thermoplastische  
Schicht,
- 11) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
sche Farbeffektschicht - mindestens eine Releaseschicht,
- 12) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
35 sche Farbeffektschicht - mindestens eine transmittierendes  
Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht - min-  
destens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
eine Schmelzkleberschicht,
- 13) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
40 sche Farbeffektschicht - mindestens eine transmittierendes  
Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht - min-  
destens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens  
eine thermoplastische Schicht,
- 14) mindestens eine Releaseschicht - mindestens eine cholesteri-  
45 sche Farbeffektschicht - mindestens eine transmittierendes  
Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht - min-

destens eine cholesterische Farbeffektschicht - mindestens eine Releaseschicht.

Die oben erwähnte thermoplastische Schicht kann dabei die Träger-  
5 schicht selbst oder eine auf den Träger zusätzlich aufgetragene Schicht darstellen.

Die gegebenenfalls vorhandene Releaseschicht umfasst beispielsweise Polyolefinverbindungen oder silikonhaltige Verbindungen.

10

Die Schichten A) bis E) können strahlungsvernetzbar sein und enthalten in diesem Fall strahlungsvernetzbare, ungesättigte Gruppen oder Epoxidgruppen enthaltende Systeme, beispielsweise Polyurethanacrylate, Polyesteracrylate, acrylierte Polymere, Epoxidacrylate oder Melaminacrylate.

15

Wenn die Strahlungsvernetzung über UV-Strahlung erfolgen soll, können die Schichten A) bis E) einen der oben beschriebenen Photoinitiatoren oder Gemische davon enthalten.

20

Es ist besonders bevorzugt, die Schichten in einem Auftragsvorgang nass-in-nass auf den Träger aufzubringen, gegebenenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gegebenenfalls gemeinsam zu härten. Für das gleichzeitige Auftragen der genannten Schichten sind

25

insbesondere Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren geeignet.

Beim Messer- bzw. Rakelgießverfahren erfolgt das Auftragen der Flüssigkeit auf einen Träger durch einen Schlitz eines Gießerblocks, wobei die Schichtdicke über einen definierten Rakelspalt

30

zwischen einer Walze, über die der Träger geführt wird und der Gießerkannte eingestellt werden kann. Zum Auftragen der untersten (ersten) Schicht wird der erste Gießerblock gegen die Walze ver-

35

stellt, zum Auftragen der zweiten Schicht wird ein zweiter Gießerblock gegen den ersten Gießerblock verstellt und zum Auftragen der dritten Schicht wird ein dritter Gießerblock gegen den zweiten verstellt, usw. Ein analoges Verfahren wird in der DE-A-19 504 930 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Alle Flüssigkeiten laufen ihrem jeweiligen Gießraket zu und werden gleichzeitig übereinander abgerakelt. Beim Extrusions- bzw. Ab-

40

streifgießverfahren wird ein flexibler Träger, beispielsweise eine Folie, mit definierter Bahnspannung zwischen zwei Walzen an dem Gießerkopf vorbei geführt. Aus parallelen, quer zur Bahnlauf-  
richtung angeordneten Gießschlitzen werden die der erwünschten Schichtstärke angepassten Flüssigkeitsmengen gleichzeitig auf das  
45 Substrat aufgebracht. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der EP-A-431 630, der DE-A-3 733 031 und der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit Bezug genommen wird. Beim Kaskadengieß-

verfahren wird der Träger über eine Walze geführt. Die aufzubringenden Flüssigkeiten laufen aus verschiedenartig angeordneten Schlitzen übereinander und dann gemeinsam auf den Träger auf. Dieses Verfahren ist gleichfalls in der DE-A-19 504 930 beschrieben. Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst nur eine Schicht aufzubringen, diese gegebenenfalls zu trocknen und zu härten und dann mehrere Schichten nass-in-nass beispielsweise mit einem der oben aufgeführten Verfahren auf die gehärtete cholesterische Schicht aufzutragen. Ebenso können die Schichten einzeln nacheinander aufgetragen, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet werden.

Als Schichtträger dienen vorzugsweise bekannte, vorzugsweise thermoplastische, Filme aus Polyestern, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylenphthalat sowie Polyolefinen, Cellulosetriacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidoimiden, Polysulfonen, Aramiden oder aromatischen Polyamiden. Die Dicke der Schichtträger beträgt vorzugsweise etwa 5 bis 100  $\mu\text{m}$ , insbesondere etwa 10 bis 20  $\mu\text{m}$ . Der Schichtträger kann vorher einer Koronaentladungsbehandlung, einer Plasmabehandlung, einer leichten Adhäsionsbehandlung, einer Wärmebehandlung, einer Staubentfernungsbehandlung oder ähnlichem unterworfen werden. Der Schichtträger weist vorzugsweise eine mittlere Mittellinien-Oberflächenrauigkeit von 0,03  $\mu\text{m}$  oder weniger, insbesondere von 0,02  $\mu\text{m}$  oder weniger, besonders bevorzugt von 0,01  $\mu\text{m}$  oder weniger auf. Außerdem ist es erwünscht, dass der Träger nicht nur eine derart geringe mittlere Mittellinien-Oberflächenrauigkeit aufweist, sondern auch keine großen Vorsprünge (Erhebungen) von 1  $\mu\text{m}$  oder mehr besitzt. Das Rauigkeitsprofil der Oberfläche des Trägers kann durch Füllstoffe, die dem Schichtträger bei dessen Herstellung zugesetzt werden, variiert werden. Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Oxide und Carbonate von Ca, Si und Ti sowie organische feine Pulver von Acrylsubstanzen.

Der Träger kann auch eine metallisierte Folie oder ein vorzugsweise poliertes Metallband sein.

Das erfindungsgemäße bandförmige cholesterische Material kann, gegebenenfalls zusammen mit dem Träger, je nach Art und Aufeinanderfolge der Schichten, als, in oder aber auf Folien oder auf Papier Verwendung finden, beispielsweise in, als oder auf Farbefektfolien zur Beschichtung von flächigen und nichtflächigen Gegenständen oder auf Geschenkpapier. Folien aus erfindungsgemäßigem bandförmigem cholesterischen Material sind insbesondere zum Folienkaschieren, Tiefziehen oder Hinterspritzen verwendbar.



Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Pigmente, die durch das Zerkleinern erfindungsgemäßen ein- oder mehrschichtigen bandförmigen cholesterischen Materials erhältlich sind. Das erfindungsgemäße Material wird zu diesem Zweck von seinem vorzugsweise bandförmigen Träger abgelöst. Das Ablösen des vernetzten, cholesterischen Materials von dem Träger kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass die Unterlage über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird. Infolgedessen blättert das vernetzte Material dann von dem Träger ab. Weitere bekannte Methoden sind gleichfalls geeignet, zum Beispiel das Abziehen des Trägers über eine scharfe Kante, Air Knife (Luftrakel) Ultraschall oder Kombinationen davon. Das nun trägerlose cholesterische Material wird auf eine gewünschte Korngröße zerkleinert. Dies kann beispielsweise durch Mahlen in Universalmühlen erfolgen. In Abhängigkeit von der beabsichtigten Verwendung der Pigmente können Korngrößen mit einem Durchmesser von 5 µm bis etwa 200 µm hergestellt werden. Vorzugsweise haben die Pigmente eine Korngröße zwischen 10 µm und 50 µm, insbesondere zwischen 15 µm und 30 µm. Die zerkleinerten Pigmente können anschließend zur Verengung der Korngrößenverteilung, beispielsweise durch einen Siebprozess, klassiert werden.

Bevorzugte erfindungsgemäße Pigmente sind Mehrschichtpigmente, insbesondere dreischichtige Pigmente, die zwei cholesterische Schichten und zwischen diesen eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht umfassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit auch plättchenförmige cholesterische Mehrschichtpigmente, gekennzeichnet durch die Schichtfolge  $A^1/B/A^2$ , wobei

- $A^1$  und  $A^2$  gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens eine cholesterische Schicht umfassen, und
- B für mindestens eine die Schichten  $A^1$  und  $A^2$  voneinander trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten  $A^1$  und  $A^2$  transmittierende Licht teilweise oder vollständig absorbiert.

Derartige erfindungsgemäße Mehrschichtpigment bietet eine Reihe überraschender Vorteile:

- a) B kann voll deckend (transmittierendes Licht vollständig absorbierend) eingestellt werden, so dass bei ausreichender Pigmentierungshöhe der Farbeindruck des Pigmentes völlig untergrundunabhängig ist und eine aufwendige und kostspielige auf transparente Interferenzpigmente abgestimmte Untergrundbehandlung, wie bislang üblich, entfällt. Selbstdeckende cho-

lesterische Effektpigmente werden somit erstmals zur Verfügung gestellt.

- b) Die Farbe von B kann variiert werden, wodurch eine weitere Steuergröße für den Farbeindruck des Gesamtpigmentes zur Verfügung gestellt wird.
  - c) Die Brillanz des Gesamtpigments lässt sich durch Variation des Glanzes bzw. der Rauigkeit von B zusätzlich einstellen.
  - d) B kann anwendungsspezifisch zur Einstellung der Härte bzw. der Flexibilität des Gesamtpigments variiert werden.
  - e) B kann elektrisch leitfähig sein und dadurch dem Gesamtpigment elektrische Leitfähigkeit verleihen, ohne dass die Qualität der cholesterischen Schichten dadurch beeinträchtigt wird.
  - f)  $A^1$ , B und  $A^2$  sind von gleichmäßiger Dicke und parallel zueinander übereinander gestapelt, bilden also eine Art Sandwichstruktur, wodurch die Brillanz des Pigments erheblich verstärkt wird. Außerdem wird dadurch ein verbesserter Farbeindruck im Vergleich zu rundum beschichteten Pigmenten bewirkt, weil sämtliche Cholesteren-Moleküle einer Schicht gleich ausgerichtet sind.
  - g) Der Farbeindruck des Pigments ist von externen Stimuli weitgehend unabhängig, d. h. über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stabil.
- Die obere und die untere cholesterische Schicht  $A^1$  bzw.  $A^2$  des erfindungsgemäßen Pigments besitzen gleiche oder verschiedene optische Eigenschaften. Sie können insbesondere Licht gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren, d. h. von gleicher oder von unterschiedlicher Farbe sein. Im letztgenannten Fall lassen sich besonders interessante Farbeffekte erzielen. Besonders bevorzugt sind  $A^1$  und  $A^2$  von unterschiedlicher Händigkeit, so dass beispielsweise  $A^1$  Licht einer bestimmten Wellenlänge linkszirkular-polarisiert reflektiert, wogegen  $A^2$  Licht derselben Wellenlänge rechtszirkular-polarisiert reflektiert. Vorteilhafterweise erscheint deshalb beispielsweise ein Lack, der erfindungsgemäße Pigmente in dieser bevorzugten Ausführungsform enthält, besonders brillant, da in der Lackschicht  $A^1$  und  $A^2$  in statistischer Verteilung dem einfallenden Licht zugewandt sind, so dass der Lack sowohl rechts- als auch linkszirkular-polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektiert, wogegen ein Lack, der nur Pigmente mit nur einer cholesterischen Schicht oder mit

mehreren cholesterischen Schichten gleicher Händigkeit enthält, entweder das links- oder das rechtszirkular-polarisierte Licht durchlässt.

- 5 A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> können auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften gleich oder verschieden sein. Sie können beispielsweise unterschiedliche Dicke oder Sprödigkeit aufweisen.

- Eine weitere bevorzugte Ausführungsform sind Dreischichtpigmente, 10 worin die Absorptionspigmente der Schicht B in eine Bindemittelmatrix eingebunden sind, die die oben als Inhaltsstoffe der Schichten A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> beschriebenen cholesterischen Gemische enthält. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Bindemittelmatrix der Schicht B die gleichen cholesterischen Gemische wie die Schichten 15 A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup>.

- Vorzugsweise beträgt die Schichtdicke jeder einzelnen cholesterischen Schicht von A<sup>1</sup> oder A<sup>2</sup> etwa 0,5 bis 20 µm, insbesondere etwa 1 bis 10 µm, besonders bevorzugt etwa 2 bis 4 µm. Die Schichtdicke 20 jeder einzelnen Schicht von B beträgt etwa 0,2 bis 5 µm, insbesondere etwa 0,5 bis 3 µm. Der Durchmesser der erfindungsgemäßen Pigmente beträgt etwa 5 bis 500 µm, insbesondere etwa 10 bis 100 µm, besonders bevorzugt etwa 10 bis 30 µm. In der Regel beträgt der Pigmentdurchmesser etwa das 5-fache der Pigmentdicke. 25

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung obiger Dreischichtpigmente, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Schichten A<sup>1</sup>, B und A<sup>2</sup> gleichzeitig oder zeitlich versetzt übereinander auf einen Träger auf- 30 bringt, gleichzeitig oder zeitlich versetzt thermisch, durch UV-Strahlen, Elektronenstrahlen oder durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur härtet, die ausgehärteten Schichten vom Träger entfernt und anschließend zu Pigmenten zerkleinert.

- 35 Das Aufbringen der Schichten A<sup>1</sup>, B und A<sup>2</sup> auf den Träger kann mittels eines der oben erwähnten Verfahren erfolgen.

Der Träger kann auch eine metallisierte Folie oder ein vorzugsweise poliertes Metallband sein.

- 40 Die Schichten A<sup>1</sup>, B und A<sup>2</sup> können niedrig- oder hochviskos, vorzugsweise jedoch niedrigviskos auf den Träger aufgebracht werden. Zu diesem Zweck können die cholesterischen Gemische bzw. die Absorptionspigment enthaltenden Formulierungen niedrigverdünnt bei 45 erhöhter Temperatur oder hochverdünnt bei niedriger Temperatur auf den Träger aufgebracht werden. Es ist besonders bevorzugt, die drei Schichten A<sup>1</sup>, B und A<sup>2</sup> in einem Auftragungsvorgang nass-

in-nass auf den Träger aufzubringen, gegebenenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gemeinsam zu härten.

Für den gleichzeitigen Auftrag nass-in-nass der genannten Schichten ist es besonders bevorzugt, wenn die Schicht B Absorptionspigmente in einer Matrix aus dem gleichen cholesterischen Gemisch eingebunden enthält, das auch in den Schichten A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> enthalten ist. Hierdurch werden möglicherweise störende Schichtgrenzen zwischen A<sup>1</sup>, B und A<sup>2</sup> vermieden, so dass ein homogenes System erhalten wird, das im mittleren Bereich homogen verteilte Pigmente enthält.

Für das gleichzeitige Auftragen der genannten Schichten sind Gießverfahren besonders geeignet, insbesondere die oben beschriebenen Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren.

Die transmittierende Schicht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht enthält mindestens ein anorganisches oder organisches Weiß-, Bunt- oder Schwarzpigment. Geeignete anorganische Absorptionspigmente sind beispielsweise Titandioxid, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bariumsulfat, Strontiumsulfat, Zinkoxid, Zinkphosphate, schwarzes Eisenoxid, Bleichromat, Strontiumchromat, Bariumchromat sowie metallische Pigmente wie Aluminium- oder Bronzepulver.

Geeignete organische Absorptionspigmente sind beispielsweise Azopigmente, Metallkomplex-Pigmente, wie Azo- und Azomethin-Metallkomplexe, Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Chinakridon-Pigmente, Perinon- und Perylen-Pigmente, Anthrachinon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Thioindigo-Pigmente, Dioxazin-Pigmente, Triphenylmethan-Pigmente, Chinophthalon-Pigmente und fluoreszierende Pigmente.

Besonders geeignet sich feinteilige Absorptionspigmente mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 1 µm, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 µm.

Bevorzugt einsetzbar sind Graphitpigmente oder verschiedene Rußtypen, ganz besonders bevorzugt leicht dispergierbare Farbrüße mit einer spezifischen Oberfläche von 30 bis 150 m<sup>2</sup>/g (BET-Methode) und einem Absorptionsvermögen von 50 bis 100 ml Dibutylphthalat/100 g (DBP-Zahl).

Besonders bevorzugte Absorptionspigmente sind solche, die der transmittierende Schicht absorbierenden Schicht magnetische Eigenschaften verleihen. Hierfür geeignet sind beispielsweise γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CrO<sub>2</sub> oder ferromagnetische Metallpigmente, wie z. B. Fe-,

Fe-Cu-, Fe-Ni-Cu-Legierungen. Mit diesen Pigmenten lassen sich hochglänzende schwarze Zwischenschichten herstellen.

Pigmente, deren absorbierende Schicht magnetisch ist, stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Solche Pigmente können vorteilhafterweise durch Anlegen eines Magnetfeldes beliebig orientiert werden. Beispielsweise kann so vermieden werden, dass einzelne Pigmentplättchen aus den anderen herausragen, was zur Folge hat, dass weniger Licht gestreut wird und der Farbeindruck besser wird. Alle Plättchen können gemeinsam in einem bestimmten Winkel orientiert werden. Es ist auch möglich, gesamtflächige Raster zum Erzielen neuer Farbeffekte oder partielle Raster zum optischen Herausheben von Schriften oder Strukturen zu erzeugen. Die erfindungsgemäßen, magnetischen cholesterischen Pigmente sind auch in einer flüssigen Matrix vorteilhaft einsetzbar, beispielsweise in LCDs, in denen sie bei Anlegen eines Magnetfeldes ihre Richtung und somit ihren Farbeindruck ändern.

Die Absorptionspigmente sind vorzugsweise in eine organische Bindemittelmatrix eingebunden. Als Bindemittel können die lacküblichen Systeme eingesetzt werden. Vorzugsweise eignen sich strahlungshärtbare Systeme, die reaktive vernetzbare Gruppen, wie Acryl-, Methacryl-,  $\alpha$ -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen, enthalten.

Als Bindemittel sind auch monomere Mittel und deren Mischungen mit polymeren Bindemitteln einsetzbar. Als monomere Mittel kommen bevorzugt solche in Betracht, die zwei oder mehr vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-,  $\alpha$ -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind Acryl-, Methacryl- oder Vinylethergruppen. Monomere Mittel mit zwei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Diacrylate, die Divinylether oder die Dimethacrylate von Diolen wie beispielsweise Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetrapropylenglykol.

Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Triolen wie beispielsweise Trimethylolpropan, ethoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Trimethylolpropan bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Glycerin, ethoxyliertem Glyce-

rin mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Glycerin, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

5

Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Tetraacrylate, die Tetravinylder oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Bis-trimethylolpropan, ethoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Bis-trimethylolpropan, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Tetraacrylate, die Tetravinylder oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Pentaerythrit, ethoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Pentaerythrit, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

Zur Erhöhung der Reaktivität bei der Vernetzung oder Polymerisation an Luft können die Bindemittel und die monomeren Mittel 0,1 bis 10 % eines primären oder sekundären Amins enthalten. Beispiele für geeignete Amine sind Ethanolamin, Diethanolamin oder Dibutylamin.

Die Herstellung der Absorptionspigmentformulierung kann nach den üblichen, in der Fachwelt bekannten Dispergierverfahren und unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, Dispergiermitteln, Photoinitiatoren und gegebenenfalls weiteren Additiven erfolgen.

Als Verdünnungsmittel können Wasser oder organische Flüssigkeiten oder deren Mischungen verwendet werden, wobei organische Flüssigkeiten bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind organische Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unterhalb von 140 °C, insbesondere Ether wie Tetrahydrofuran, Ketone wie Ethylmethylketon und Ester wie Butylacetat.

Als Dispergiermittel können niedermolekulare Dispergiermittel wie beispielsweise Stearinsäure oder auch polymere Dispergiermittel verwendet werden. Geeignete polymere Dispergiermittel oder Dispergierharze sind dem Fachmann bekannt. Insbesondere sind zu nennen sulfonatgruppen-, phosphatgruppen-, phosphonatgruppen- oder carboxylgruppenhaltige Polyurethane, carboxylgruppenhaltige Vi-

nylchloridcopolymere, Polyiminpolyester oder Polyetheracrylate mit oder ohne eingebaute funktionelle Gruppen.

Für die Herstellung von vernetzbaren oder polymerisierbaren Absorptionspigmentformulierungen können für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren verwendet werden, beispielsweise die oben für die photochemische Polymerisation der cholesterischen Gemische aufgeführten Photoinitiatoren.

- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, die erfindungsgemäße Pigmente enthalten.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen sind Überzugs- oder Beschichtungsmittel wie z. B. Farben und Lacke, 15 die neben den erfindungsgemäßen Pigmenten eine oder mehrere Substanzen enthalten, die ausgewählt ist bzw. sind unter Wasserlacken, beispielsweise in Form von wässrigen Dispersionen, wie PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-AC-Copo-Harze, oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln, wie 20 Schellack, Maleinharze, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte, gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Polyester, Fettsäure-modifizierte Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze, oder in Form von wasser verdünnbaren Bindemitteln, wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, 25 Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Siliconharzemulsionen; Pulverlacken, wie beispielsweise Pulverlacken für TRIBO/ES, wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze, 30 oder Pulverlacken für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE; lösemittelhaltigen Lacken, wie beispielsweise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinatharze, Nitrocellulosen, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende, 35 gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Polyester, Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester, selbstvernetzende, gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydharze, Sojaölharze, Sonnenblumenölalkydharze, Safflörölalkydharze, Ricinenalkydharze, Holzöl-/Leinölalkydharze, Mi- 40 schölalkydharze, harzmodifizierte Alkydharze, Styrol/Vinyltoluol-modifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, Urethan-modifizierte Alkydharze, Silicon-modifizierte Alkydharze, Epoxid-modifizierte Alkydharze, Isophthalsäure-Alkydharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melamin- 45 harze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymer-

risate, P(M)A-Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren, fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organisch lösliche Celluloseverbindungen, Silicon-Kombiharze, PUR-Harze, P-Harze, Peroxid-härtende, ungesättigte Kunstharze, strahlenhärtende Kunstharze, photoinitiatorhaltig, strahlenhärtende Kunstharze photoinitiatorfrei; lösemittelfreien Lacken (Bindemittel), wie Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester, PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze, sowie Kunstharze - einzeln oder in Kombination -, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, BS, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat, Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze als Granulate, Pulver oder Gießharz.

20

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise einschichtige Pigmente von gleicher Farbe aber unterschiedlicher Händigkeit enthalten, wodurch wesentlich mehr Licht der gleichen Wellenlänge reflektiert wird, als bei Zusammensetzungen, die Pigmente gleicher Händigkeit enthalten.

25

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse sowie anorganische oder organische Pigmente enthalten, wie oben beschrieben.

30

Die erfindungsgemäßen Pigmente können einzeln oder in Mischungen in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet und dort gegebenenfalls zusätzlich durch Scherkräfte auslösende Methoden ausgerichtet werden. Geeignete Methoden zur Ausrichtung der erfindungsgemäßen Pigmente sind Drucken und Rakeln oder, bei magnetischen Pigmenten, Anlegen eines magnetischen Feldes.

35

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im Freizeit-, Sport- und Spielsektor, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien, Emballagen oder Brillengestängen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art, wie beispielsweise Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten oder Folien.

45



- Die durch die erfindungsgemäßen cholesterischen Folien bzw. cholesterischen Pigmente erzielbaren Farbeffekte umfassen, bedingt durch die Vielfalt der erzielbaren Reflexionswellenlängen, auch den UV- und den IR-Bereich sowie selbstverständlich den Bereich
- 5 des sichtbaren Lichtes. Werden die erfindungsgemäßen Pigmente auf Banknoten, Scheckkarten, andere bargeldlose Zahlungsmittel oder Ausweise aufgebracht (beispielsweise durch bekannte Druckverfahren) oder in sie eingearbeitet, erschwert dies das identische Kopieren, insbesondere das Fälschen dieser Gegenstände erheblich.
- 10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente zur fälschungserschwerenden Bearbeitung von Gegenständen, insbesondere von Banknoten, Scheckkarten oder anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen.
- 15 Weitere Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen oder Pigmente zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen und zur Lackierung von Fahrzeugen.
- 20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmittel, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Pigment enthalten, vorzugsweise Beschichtungsmittel, die ausgewählt sind unter Effektlacken, -farben oder -folien, insbesondere unter selbstdek-
- 25 kenden Effektlacken, -farben oder -folien.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele und unter Bezugnahme auf beiliegende Figuren näher erläutert. Dabei zeigen

30

- Figur 1: die schematische Darstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren Beschichtungsapparatur; und
- 35 Figur 2: die Domänenstruktur erfindungsgemäßer Schichten bei einem Gießüberdruck von (A) 0,2 bar bzw. (B) 0,3 bar.

Beispiel 1

40

Anhand der folgenden Testreihen A bis D wird die erfindungsgemäße Herstellung von cholesterischen Effektschichten unter Verwendung eines Messergießers näher erläutert.

45 Testreihe A:

Testreihe A zeigt den Einfluss des Feststoffgehalts der Beschichtungsmasse auf die Farbqualität der erzeugten cholesterischen Schicht.

- 5 Es wurde eine cholesterische Mischung der oben beschriebenen Gruppe b) eingesetzt, die als chirales Monomer eine Verbindung der oben angegebenen Formel 2 und als achirales, nematisches Monomer ein Gemisch von Verbindungen der oben angegebenen Formel 3 enthielt. Das unverdünnte cholesterische Gemisch enthielt
- 10 90,5 Gew.-% der achiralen, nematischen Verbindung, 6,5 Gew.-% der chiralen Verbindung und als Photoinitiator 3 Gew.-% 1-Hydrocyclohexylphenylketon, das unter der Bezeichnung Irgacure 184 vertrieben wird. Als Lösungsmittel wurde Methylethylketon verwendet.
- 15 Die Beschichtung erfolgte mit einer Beschichtungsapparatur, die in Figur 1 schematisch dargestellt ist. Eine schwarzglänzend, rückseitig vorbeschichtete Polyethylenterephthalatfolie (PET-Folie) (G) mit einer Dicke von 15  $\mu\text{m}$  wurde vom Folienwickel (F) kontinuierlich abgerollt und mit einem Messergießer beschichtet. Die
- 20 Dicke der cholesterischen Schicht betrug 2,5  $\mu\text{m}$ . Die Trocknung erfolgte bei 60 °C im Trockner (C). Die Härtung der Schicht erfolgte durch UV-Fixierung in der UV-Anlage (A) während das getrocknete Band über die Kühlwalze (B) geführt wurde. Die gehärtete Cholesterenschicht wurde auf die Rolle (D) aufgewickelt.
- 25 Tabelle A zeigt den überraschenden, vorteilhaften Effekt der Verdünnung des cholesterischen Gemisches auf eine Konzentration (Feststoffgehalt) von 40 bis 50 %. In Spalte 2 sind die Verweilzeiten im Trockenraum angegeben. Die den Farbeindruck charakterisierenden Symbole bedeuten: -- = sehr schlecht, - = schlecht, o = mäßig, + = gut, ++ = sehr gut.
- 30

35

40

45

Tabelle A:

		Konzentration (%)	Verweilzeit (sec)	Farbeindruck	Glanz n. DIN 67530 Winkel 60°
5					
	Vergleichsexperiment 1a	70 %	13	-	72
	Vergleichsexperiment 1b	70 %	20	o	73
	Vergleichsexperiment 1c	70 %	40	o	75
10					
	Vergleichsexperiment 2a	60 %	13	o	75
	Vergleichsexperiment 2b	60 %	20	o	77
	Vergleichsexperiment 2c	60 %	40	o	80
15					
	Experiment 1a	50 %	13	+	122
	Experiment 1b	50 %	20	+	123
	Experiment 1c	50 %	40	+	125
	Experiment 2a	40 %	13	+	125
	Experiment 2b	40 %	20	+	128
	Experiment 2c	40 %	40	+	120
20					

Testreihe B:

Testreihe B zeigt die positive Auswirkung der Zugabe minimaler  
 25 Mengen Verlaufsmittel.

Hierbei wurde jeweils von der auch in Testreihe A eingesetzten  
 cholesterischen Mischung in einer Konzentration von 45 % in Me-  
 thylethylketon ausgegangen. Die Trocknertemperatur betrug 60 °C,  
 30 die Verweilzeit im Trocknerraum 20 Sekunden. Die Härtung der Be-  
 schichtung erfolgte durch UV-Bestrahlung. Beschichtet wurde, wie  
 für Testreihe A beschrieben.

Tabelle B:

35		% Additive/Cholester	Farb- ein- druck	Glanz n. DIN 67530 Winkel 60°
	Vergleichsexperiment	ohne Zusätze	+	117
40	Experiment 1a	0,01 % Byk 361	++	149
	Experiment 1b	0,10 % Byk 361	++	146
	Experiment 1c	0,50 % Byk 361	++	119
	Experiment 2c	0,01 % Tego flow ZFS 460	++	147
45	Experiment 2b	0,10 % Tego flow ZFS 460	++	132
	Experiment 2c	0,50 % Tego flow ZFS 460	++	136

**Testreihe C:**

Testreihe C zeigt die positive Auswirkung des Gießens mit Über-  
5 druck auf die Glattheit der hergestellten cholesterischen Schichten.

Hierbei wurde jeweils von der auch in Testreihe A eingesetzten cholesterischen Mischung in einer Konzentration von 45 % in Methyl-  
10 thylethylketon ausgegangen. Die Trocknertemperatur betrug 60 °C, die Verweilzeit im Trockenraum 20 Sekunden. Die Härtung der Beschichtung erfolgte durch UV-Bestrahlung. Die Beschichtung erfolgte, wie für Testreihe A beschrieben. Die Dicke der cholesterischen Schicht betrug 2,5 µm.

15 Tabelle C1 zeigt, dass ein erhöhter Gießerüberdruck, insbesondere bei Zusatz eines Verlaufsmittels wie in Testreihe B beschrieben, zu einer deutlich verminderten Rauigkeit der gegossenen und gehärteten Schicht führt. Die Rauigkeit wurde mittels eines Perto-  
20 meters der Fa. FEINPRÜF mechanisch gemessen (Teststrecke: 5,6 mm; Cut-off: 0,25 mm). Rz gibt die gemittelte Rautiefe nach DIN 4768, Ra den Mittelrauwert nach DIN 4768/1 an. Die Oberflächenqualität ist bereits bei Experiment 1b auf hohem Niveau und führt zu einer  
25 exzellenten Brillanz. Weitere Verbesserungen der Oberflächeneigenschaften sind mit dem optischen Verfahren nach DIN 67530 nicht mehr messbar, was die identischen Werte in Spalte 6 für Experiment 1b und 1c erklärt, und müssen durch andere Verfahren nachgewiesen werden.

30 Tabelle C2 zeigt die Ergebnisse der Vermessung der drei in Tabelle C1 angegebenen Schichten mittels Rasterkraftmikroskopie (REM). Die Oberflächen der LC-Schichten sind, je nach Qualität, von einer domänenartigen Struktur netzähnlich überzogen. Je höher die Oberflächenqualität ist, desto größer sind die Domänenflächen  
35 (Domänendurchmesser). Gleichzeitig sind die domänenabgrenzenden Mikrorillen wesentlich weniger tief.

40

45

Tabelle C1

5		Zusätze	Gießer- überdruck	Rauigkeit Rz	Rauigkeit Ra	Glanz DIN 67530 Winkel 60°
	Experiment 1a	ohne	0,02 bar	200 nm	30 nm	117
	Experiment 1b	0,1% Byk361	0,02 bar	102 nm	16 nm	146
10	Experiment 1c	0,1% Byk361	0,2 bar	59 nm	10 nm	146

Tabelle C2

15		Zusätze	Gießer- überdruck	Domänen- durchmes- ser (µm)	Mikrostruktur/ Rillentiefe (nm)
	Experiment 1a	ohne	0,02 bar	ca. 10	50-100
20	Experiment 1b	0,1 % Byk361	0,02 bar	ca. 20	30-50
25	Experiment 1c	0,1 % Byk361	0,2 bar	ca. 25	5-10

## Testreihe D:

Testreihe D zeigt die positive Auswirkung des Gießens mit Überdruck auf die Glattheit der hergestellten cholesterischen Schichten.

30

Die Tests wurden mit der in Testreihe A eingesetzten cholesterischen Mischung in einer Konzentration von 45 % in Methylethylketon durchgeführt. Als Verlaufsmittel wurde Byk361 in einer Konzentration von 0,1 % zugesetzt. Die cholesterische Mischung wurde

35 wie für Testreihe A beschrieben auf eine Trägerfolie aufgetragen. Die Trocknertemperatur betrug 60 °C, die Verweilzeit im Trockenraum 20 Sekunden. Die beschichteten und getrockneten Folien wurden wie in Testreihe A beschrieben weiterbehandelt. Die Dicke der getrockneten und vernetzten cholesterischen Schicht betrug 3,4 µm.

40 Tabelle D zeigt die Versuchsergebnisse. Domänendurchmesser und Rillentiefe der die Domänen abgrenzenden Mikrorillen wurden wie in Testreihe C vermessen.

45

Tabelle D

5		Gießgeschwindigkeit (m/min)	Gießüberdruck (bar)	Gießspalt ( $\mu\text{m}$ )	Domänen- durchmesser ( $\mu\text{m}$ )	Mikro- struktur Rillen- tiefe(nm)
	Experiment 1a	5	0,2	12	ca 30-50	5-10
10	Experiment 1b	10	0,3	10	keine Domänen- struktur mehr erkennbar	$\leq 5$

15

Die Figuren 2A und 2B lassen den in der Tabelle D dokumentierten Effekt deutlich erkennen. Die mit einem Gießüberdruck von 0,2 bar hergestellte Beschichtung, die in Figur 2A abgebildet ist, zeigt eine deutlich erkennbare Domänenstruktur. Hingegen ist die mit einem Gießüberdruck von 0,3 bar hergestellte und in Figur 2B abgebildete Beschichtung wesentlich glatter, so dass die Domänenstruktur zum überwiegenden Teil aufgelöst ist und nurmehr vereinzelt Rillen zu erkennen sind.

20

25

Die beobachteten Testresultate sind insofern überraschend, als mit zunehmender Gießgeschwindigkeit die Schichtqualität weiter verbessert werden kann, obwohl die verbleibende Orientierungszeit (Zeit bis zum Eintritt in die Trocknungsphase) für die Cholesteren-Helices verringert wird. Darüber hinaus erlaubt eine Erhöhung der Gießgeschwindigkeit eine wirtschaftlichere, d. h. höhere Produktionsgeschwindigkeit.

30

Die im Rahmen des Beispiels 1 hergestellten Cholesterschichten können in herkömmlicher Weise von der Trägerfolie entfernt und z. B. zu Effektpigmenten vermahlen werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die beschichteten Folienbahnen als solche, z. B. als Effektfolien, zu verwenden. Zur Verbesserung der Haftung der Cholesterschicht auf der Trägerfolie kann es dabei von Vorteil sein, die Trocknungstemperatur und/oder Trocknungsdauer zu vergrößern. Ausgehend von den detaillierten Angaben in vorliegender Beschreibung wird es dem Durchschnittsfachmann ermöglicht, ohne unzumutbaren Aufwand die Beschichtungsbedingungen dem jeweiligen Verwendungszweck des Produktes entsprechend zu optimieren.

35

40

45

### Beispiel 2: Herstellung einer transparenten grün-blauen Farbefeffektfolie

Es wird eine Lösung bestehend aus 20 Tl. Cholesterenmischung  
5 (96,2 % nematische Komponente der Formel (3) und 3,8 % chirale  
Komponente der Formel (5)) mit einem Reflexionsmaximum bei 510  
nm, 3 Tl. Photoinitiator Irgacure® 907 (von Fa. Ciba-Geigy), 0,1  
Tl. Byk 361 (von Fa. Byk) und 76,9 Tl. Methylethylketon herge-  
stellt. Mit Hilfe einer Beschichtungsmaschine wird die Lösung auf  
10 eine 480 mm breite Polyesterfolie aufgebracht. Die Beschichtung  
erfolgt durch eine Edelstahlwalze, die unten in eine Wanne mit  
der Lösung eintaucht. Durch Rotation der Walze wird die Oberflä-  
che der Walze ständig mit einem Flüssigkeitsfilm benetzt. Oben an  
der Walze wird kontinuierlich eine Folie vorbeigeführt, die di-  
15 rekten Kontakt zur Walze hat. Die Drehrichtung der Walze ist ge-  
genläufig zur Bewegungsrichtung der Folie (Reverse Roll Coating).  
Auf diese Weise wird ein dünner Flüssigkeitsfilm der Lösung auf  
die Folie übertragen und anschließend in einem Trockenkanal bei  
60°C physikalisch getrocknet. Im direkten Anschluß daran wird die  
20 physikalisch getrocknete Cholesterenschicht in-line durch Be-  
strahlung mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet (che-  
misch getrocknet). Die Schichtdicke der Beschichtung beträgt 2  
µm. Man erhält eine transparente Farbeffektfolie mit einem Refle-  
xionsmaximum bei 528 nm und einer Reflexion von 30 %. Mit dem  
25 Auge betrachtet ist die Folie transparent mit einem dezenten aber  
brillanten Farbwechsel von grün (bei senkrechtem Aufblick) nach  
blau (bei Aufblick unter flachem Winkel).

### Beispiel 3: Herstellung einer transparenten rot-grünen Farbefeffektfolie

Es wird eine Lösung bestehend aus 20 Tl. Cholesterenmischung  
(97,35 % nematische Komponente der Formel (3) und 2,65 % chirale  
Komponente der Formel (5)) mit einem Reflexionsmaximum bei 664  
35 nm, 3 Tl. Photoinitiator Irgacure® 907 (von Fa. Ciba-Geigy), 0,1  
Tl. Byk 361 (von Fa. Byk) und 76,9 Tl. Methylethylketon herge-  
stellt. Mit Hilfe einer Beschichtungsmaschine wird die Lösung auf  
eine 480 mm breite Polyesterfolie aufgebracht. Die Beschichtung  
erfolgt gemäß Beispiel 2. Die Schichtdicke der Beschichtung be-  
40 trägt 2 µm. Man erhält eine transparente Farbeffektfolie mit ei-  
nem Reflexionsmaximum bei 655 nm und einer Reflexion von 23 %.  
Mit dem Auge betrachtet ist die Folie transparent mit einem de-  
zenten aber brillanten Farbwechsel von rot (bei senkrechtem Auf-  
blick) nach grün (bei Aufblick unter flachem Winkel).

**Beispiel 4: Herstellung einer transparenten blau-violetten Farbeffektfolie**

Es wird eine Lösung bestehend aus 20 Tl. Cholesterenmischung  
5 (96,38 % nematische Komponente der Formel (3) und 3,62 % chirale Komponente der Formel (5)) mit einem Reflexionsmaximum bei 483 nm, 3 Tl. Photoinitiator Irgacure® 907 (von Fa. Ciba-Geigy), 0,1 Tl. Byk 361 (von Fa. Byk) und 76,9 Tl. Methylethylketon hergestellt. Mit Hilfe einer Beschichtungsmaschine wird die Lösung auf  
10 eine 480 mm breite Polyesterfolie aufgebracht. Die Beschichtung erfolgt gemäß Beispiel 2. Die Schichtdicke der Beschichtung beträgt 2 µm. Man erhält eine transparente Farbeffektfolie mit einem Reflexionsmaximum bei 487 nm und einer Reflexion von 40 %. Mit dem Auge betrachtet ist die Folie transparent mit einem de-  
15 zenten aber brillanten Farbwechsel von blau (bei senkrechtem Aufblick) nach violett (bei Aufblick unter flachem Winkel).

**Beispiel 5: Herstellung einer deckenden grün-blauen Farbeffektfolie**

20 Eine Folie, die wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt wurde, wird mit einer Lösung bestehend aus 25 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF AG) und 75 Tl. Ethanol beschichtet. Die Beschichtung erfolgt so wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch ohne UV-Härtung (nur physikalische Trocknung).  
25 Die Schichtdicke der schwarzen Schicht beträgt 1 µm. Die Beschichtung mit der schwarzen Druckfarbe erfolgt auf die mit Cholester beschichtete Seite der nach Beispiel 2 hergestellten Folie. Man erhält eine deckende Farbeffektfolie, die auf einer Seite Farbe zeigt und auf der anderen Seite schwarz ist. Schaut  
30 man auf die farbige Seite der Folie, so schaut man durch die Polyesterfolie auf die farbige Schicht, d. h. die Außenseite der Farbeffektfolie ist durch die Polyesterfolie geschützt. Somit besitzt die Farbeffektfolie auf der Außenseite die gleichen guten Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich Kratzfestigkeit und  
35 Chemikalienbeständigkeit, wie eine reine Polyesterfolie. Mit dem Auge betrachtet ist die Folie deckend mit einem kräftigen und brillanten Farbwechsel von grün (bei senkrechtem Aufblick) nach blau (bei Aufblick unter flachem Winkel).

**40 Beispiel 6: Herstellung einer deckenden rot-grünen Farbeffektfolie**

Eine Folie, die wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt wurde, wird mit einer Lösung bestehend aus 25 Tl. schwarzer Druckfarbe  
45 Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF AG) und 75 Tl. Ethanol beschichtet. Die Beschichtung erfolgt so wie in Beispiel 3 beschrieben, jedoch ohne UV-Härtung (nur physikalische Trocknung).



Die Schichtdicke der schwarzen Schicht beträgt 1 µm. Die Beschichtung mit der schwarzen Druckfarbe erfolgt auf die mit Cholester beschichtete Seite der nach Beispiel 3 hergestellten Folie.

5

Man erhält eine deckende Farbeffektfolie, die auf einer Seite Farbe zeigt und auf der anderen Seite schwarz ist. Schaut man auf die farbige Seite der Folie, so schaut man durch die Polyesterfolie auf die farbige Schicht, d. h. die Außenseite der Farbeffekt-  
10 folie ist durch die Polyesterfolie geschützt. Somit besitzt die Farbeffektfolie auf der Außenseite die gleichen guten Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit, wie eine reine Polyesterfolie. Mit dem Auge betrachtet ist die Folie deckend mit einem kräftigen und brillanten  
15 Farbwechsel von rot (bei senkrechtem Aufblick) nach grün (bei Aufblick unter flachem Winkel).

Beispiel 7: Herstellung einer deckenden blau-violetten Farbeffektfolie

20

Eine Folie, die wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt wurde, wird mit einer Lösung bestehend aus 25 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF AG) und 75 Tl. Ethanol beschichtet. Die Beschichtung erfolgt so wie in Beispiel 4 be-  
25 schrieben, jedoch ohne UV-Härtung (nur physikalische Trocknung). Die Schichtdicke der schwarzen Schicht beträgt 1 µm. Die Beschichtung mit der schwarzen Druckfarbe erfolgt auf die mit Cholester beschichtete Seite der nach Beispiel 4 hergestellten Folie.

30

Man erhält eine deckende Farbeffektfolie, die auf einer Seite Farbe zeigt und auf der anderen Seite schwarz ist. Schaut man auf die farbige Seite der Folie, so schaut man durch die Polyesterfolie auf die farbige Schicht, d. h. die Außenseite der Farbeffekt-  
35 folie ist durch die Polyesterfolie geschützt. Somit besitzt die Farbeffektfolie auf der Außenseite die gleichen guten Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit, wie eine reine Polyesterfolie. Mit dem Auge betrachtet ist die Folie deckend mit einem kräftigen und brillanten  
40 Farbwechsel von blau (bei senkrechtem Aufblick) nach violett (bei Aufblick unter flachem Winkel).

45

Beispiel 8: Herstellung einer transparenten grün-violetten Farbeffektfolie mit cholesterischer Doppelschicht

Eine Folie, die wie in Beispiel 3 beschrieben hergestellt wurde, wird mit einer 2. Cholesterenschicht so wie in Beispiel 4 beschrieben beschichtet. Dabei wird die 2. Cholesterenschicht auf die 1. Cholesterenschicht aufgebracht.

Man erhält eine transparente Farbeffektfolie mit zwei Reflexionsmaxima, eines bei 486 nm und das andere bei 640 nm. Bei 486 nm erhält man 36 % Reflexion, bei 640 nm 21 %. Mit dem Auge betrachtet ist die Folie transparent mit einem dezenten aber brillanten Farbwechsel von grün (bei senkrechtem Aufblick) nach rot-violett (bei Aufblick unter flachem Winkel).

Beispiel 9: Herstellung einer deckenden grün-violetten Farbeffektfolie

Eine Folie, die wie in Beispiel 8 beschrieben hergestellt wurde, wird mit einer Lösung bestehend aus 25 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF AG) und 75 Tl. Ethanol beschichtet. Die Beschichtung erfolgt so wie in Beispiel 2 beschrieben, jedoch ohne UV-Härtung (nur physikalische Trocknung). Die Schichtdicke der schwarzen Schicht beträgt 1 µm. Die Beschichtung mit der schwarzen Druckfarbe erfolgt auf die mit Cholester beschichtete Seite der nach Beispiel 8 hergestellten Folie.

Man erhält eine deckende Farbeffektfolie, die auf einer Seite Farbe zeigt und auf der anderen Seite schwarz ist. Schaut man auf die farbige Seite der Folie, so schaut man durch die Polyesterfolie auf die farbige Schicht, d. h. die Außenseite der Farbeffektfolie ist durch die Polyesterfolie geschützt. Somit besitzt die Farbeffektfolie auf der Außenseite die gleichen guten Eigenschaften, beispielsweise hinsichtlich Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit, wie eine reine Polyesterfolie. Mit dem Auge betrachtet ist die Folie deckend mit einem kräftigen und brillanten Farbwechsel von grün (bei senkrechtem Aufblick) nach rot-violett (bei Aufblick unter flachem Winkel).

Beispiel 10: Herstellung von cholesterischen Dreischichtpigmenten

a) Herstellung der 1. Cholesterenschicht

Mit Hilfe einer Gießvorrichtung gemäß Beispiel 1 wird eine Lösung bestehend aus 45 Tl. Cholesterenmischung (96,2 % nematische Komponente gemäß Formel (3) und 3,8 % chirale Komponente gemäß For-

mel (5)), 3 Tl. Photoinitiator Irgacure® 907 (von Fa. Ciba-Geigy), 0.1 Tl. Byk 361 (von Fa. Byk) und 51,9 Tl. Methylethylketon auf eine Polyesterfolie aufgebracht. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist. Anschließend wird die physikalisch getrocknete Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 2 µm und reflektiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Reflexion bei einer Wellenlänge von 505 nm. Mit dem Auge betrachtet erscheint die Schicht bei senkrechtem Aufblick grün mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut.

#### b) Herstellung der Zwischenschicht

Die, wie unter a) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 70, 82 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF AG), 7,08 Tl. Reaktivverdünner (Triacrylat von propoxyliertem/ethoxyliertem Trimethylolpropan; Laromer® PO 33F; von Fa. BASF AG), 0,85 Tl. Photoinitiator Irgacure® 500 (von Fa. Ciba-Geigy), und 21,25 Tl. Tetrahydrofuran beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die schwarze Schicht hat eine Dicke von 1 µm.

#### c) Herstellung der 2. Cholesterenschicht

Die, wie unter a) und b) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 45 Tl. Cholesterenmischung (vgl. Schritt a)), 3 Tl. Photoinitiator Irgacure 907, 0,1 Tl. Byk 361 und 51,9 Tl. Methylethylketon beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 2 µm und reflektiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Reflexion bei 510 nm. Mit dem Auge betrachtet erscheint die Schicht bei senkrechtem Aufblick grün mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut.

Nach den Arbeitsschritten a), b) und c) erhält man einen 3-Schichtverbund auf der Polyesterträgerfolie. Die mechanische Stabilität des 3-Schichtverbundes wurde durch Messen der Abrißkraft und der Abschälkraft bestimmt. Dazu werden die mit dem  
5 3-Schichtverbund beschichteten Folien in 3,81 mm breite Streifen geschnitten, der Kraftaufnehmer auf den 3-Schichtverbund geklebt und die Kraft bestimmt, die zum Einreißen (Abrißkraft) bzw. zum Abziehen (Abschälkraft) der bereits eingerissenen Schicht nötig ist. Die Abrißkraft zwischen der 1. Cholesterenschicht und der  
10 schwarzen Zwischenschicht beträgt 0.065 N und die Abschälkraft beträgt 0.005 N.

d) Entfernen des Dreischichtverbundes von der Trägerfolie

15 Der, wie unter a), b) und c) beschriebene, Dreischichtverbund wird von der Polyesterträgerfolie entfernt, indem der Dreischichtverbund quer zur Folienbahnrichtung mit einer Rasierklinge verletzt wird und dann mit Druckluft, die durch eine Schlitzdüse gepresst wird, abgeblasen wird. Die beschichtete Folie wird dabei  
20 kontinuierlich an der Schlitzdüse vorbeigeführt und der abgeblasene Dreischichtverbund wird in Form von Flocken aufgefangen. Die Dreischichtflocken sind 6 µm dick und zeigen auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Flocken schaut.

25

e) Mahlen der Dreischichtflocken zu einem Pigment

10 g Cholesterenflocken, hergestellt wie unter d) beschrieben, werden mit 100 g Natriumchlorid gemischt und 6 mal 2 Minuten in  
30 einer Schlagmessermühle gemahlen. Nach dem Mahlen wird das Salz mit Wasser herausgewaschen und das Pigment isoliert. Beim Mahlen kommt es teilweise zu Delamination des Dreischichtpigmentes.

Beispiel 11: Herstellung von cholesterischen Dreischichtpigmenten

35

a) Zunächst wird die 1. Cholesterenschicht wie in Beispiel 10 unter a) beschrieben hergestellt.

b) Herstellung der Zwischenschicht

40

Die, wie unter a) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 28,33 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF AG), 2,83 Tl. Laromer® PO 33F (von Fa. BASF AG), 0,34 Tl. Photoinitiator Irgacure 500 (von Fa. Ciba-Geigy), 60 Tl. 20 prozentige Lösung eines Copolymers aus Ethylhexylacrylat und Acrylsäure (Acronal® 101 L; von Fa. BASF AG) in Tetrahydrofuran und 8,5 Tl.

Tetrahydrofuran beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet 5 und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die schwarze Schicht hat eine Dicke von 1 µm.

c) Herstellung der 2. Cholesterenschicht

10 Auf die schwarze Zwischenschicht wird wie in Beispiel 10 unter c) beschrieben die 2. Cholesterenschicht aufgebracht und dadurch ein Dreischichtverbund erhalten. Die Prüfung der mechanischen Stabilität des Dreischichtverbundes ergibt eine Abrißkraft zwischen der 1. Cholesterenschicht und der schwarzen Zwischenschicht von 15 0.19 N und eine Abschälkraft von 0.01 N.

d) Entfernen des Dreischichtverbundes von der Trägerfolie

Der Dreischichtverbund wird wie in Beispiel 10 unter d) beschrieben 20 von der Trägerfolie entfernt.

e) Mahlen der Dreischichtflocken zu einem Pigment

Die Mahlung zu einem Pigment erfolgt wie in Beispiel 10 unter e) 25 beschrieben. Die mikroskopische Beurteilung ergibt einen im Vergleich zu Beispiel 10 deutlich geringeren Anteil an delaminierten Pigmentteilchen, die 6 µm dick sind und auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe zeigen. Ändert man den Betrachtungswinkel, so erfolgt ein Farbwechsel von grün nach 30 blau. Beim Betrachten auf einem weißen Untergrund sind die Pigmentteilchen deckend.

Beispiel 12: Herstellung von Dreischichtpigmenten mit pigmentierter Absorberschicht umfassend ein cholesterisches, strahlungs- 35 härgbares Bindemittel

a) Herstellung der 1. Cholesterschicht

Es wird zunächst analog Beispiel 1, Testreihe A auf eine 15 µm 40 PET-Trägerfolie eine 2 µm (Trockendicke) Cholesterschicht gegossen und UV-gehärtet. Das Reflektionsmaximum dieser Schicht lag bei 520 nm.

b) Herstellung einer rußpigmentierten Absorberschicht mit cholesterischem Bindemittel

- In einem Laborkneteter mit einem Nutzvolumen von 300 ml werden 150 g Farbruß Regal 400R (Hersteller: Cabot Corporation) mit 3 g Stearinsäure, 80 g eines phosphonathaltigen Dispergierharzes 50 %-ig in Tetrahydrofuran, beschrieben in DE-A-195 16 784, und 40 g Methylethylketon 1 Stunde geknetet. Die daraus resultierende Knetmasse (Feststoffanteil 70,7 %) wird anschließend in einem Dissolver mit 499 g Methylethylketon auf einen Feststoffgehalt von 25 % eingestellt. Diese Dispersion wird danach in einer Rührwerksmühle (Typ Dispermat SL, Mahlkammervolumen 125 ml, Mahlkörper Zirkonoxid 1-1,25 mm) optimal ausdispergiert. Der Dispergierfortschritt wird dabei mittels einem Interferenzkontrastverfahren (EP-B-0 032 710) verfolgt. Die Endfeinheit ist erreicht, wenn die zu prüfende Oberfläche agglomeratfrei ist. Eine daraus gefertigte Schicht ist hochglänzend und weist eine Grundrauigkeit von  $\leq 100$  nm auf. Zu der so erhaltenen Dispersion werden 500 g einer 60 %-igen Cholesterlösung zusammen mit 0,3 g Byk 361 (Byk-Chemie) mittels eines Dissolvers 30 Minuten intensiv eingemischt. Nach Einrühren von 9 g Photoinitiator Irgacure 907 (Ciba Geigy) kann diese Dispersion (Feststoffanteil 39,2 %) aufgetragen werden. Dazu wird sie in einer Schichtdicke von 0,8  $\mu\text{m}$  (Trockendicke) auf die 1. Cholesterschicht analog zu Schritt a) aufgetragen, physikalisch getrocknet und dann unter Stickstoffatmosphäre strahlungsgehärtet.

c) Herstellung der 2. Cholesterschicht

- 30 Auf die ausgehärtete Absorberschicht wird analog zu Schritt a) eine weitere Cholesterschicht aufgetragen, getrocknet und gehärtet. Die 2. Cholesterschicht ist hinsichtlich Zusammensetzung und Schichtdicke mit der 1. Cholesterschicht vergleichbar.

35 d) Herstellung von Pigmenten

- Der ausgehärtete Dreischichtverbund wird wie in Beispiel 11 beschrieben vom Substrat abgetrennt und gemahlen. Man erhält Pigmente mit beidseitig hoher Brillanz mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbe.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von cholesterischen Schichten, da-  
5 durch gekennzeichnet, dass man auf einen Träger wenigstens  
eine Schicht eines reaktiven, gießfähigen cholesterischen Ge-  
mischs aufbringt und eine feste Cholesterenschicht ausbildet.
2. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass man ein gießfähiges, reaktives choleste-  
risches Gemisch mit einem Anteil des Verdünnungsmittels von  
etwa 5 bis 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des auf-  
zubringenden Gemischs, aufträgt.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass man ein gießfähiges, reaktives choleste-  
risches Gemisch einsetzt, das ausgewählt ist unter Gemischen,  
enthaltend:
  - 20 a) mindestens ein cholesterisches, polymerisierbares Monomer  
in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
  - b) mindestens ein achirales, nematisches, polymerisierbares  
Monomer und eine chirale Verbindung in einem inerten Ver-  
25 dünnungsmittel; oder
  - c) mindestens ein cholesterisches, vernetzbares Oligomer  
oder Polymer in einem inerten Verdünnungsmittel; oder
  - 30 d) ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren  
Verdünnungsmittel, oder
  - e) mindestens ein cholesterisches Polymer, dessen choleste-  
rische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasüber-  
35 gangstemperatur eingefroren werden kann.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass das gießfähige, reaktive cholesterische  
40 Gemisch eine Viskosität im Bereich von etwa 10 bis 500 mPas,  
insbesondere im Bereich von etwa 10 bis 100 mPas, gemessen  
bei 23 °C aufweist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch  
gekennzeichnet, dass man das cholesterische Gemisch mit einer  
45 Geschwindigkeit im Bereich von etwa 1 bis 800 m/min, insbe-  
sondere etwa 5 bis 100 m/min auf den Träger aufbringt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gemisch mittels einer Gießvorrichtung ausgewählt unter einem Umkehrwalzenbeschichter, einem kiss coater, einem Extrusionsgießer, einem Rakelgießer oder einem Messergießer, auf den Träger aufbringt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man das auf den Träger aufgebrachte Gemisch trocknet und anschließend, oder anstatt zu trocknen, thermisch, durch UV-Strahlen oder Elektronenstrahlen härtet.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man den Träger mit wenigstens einem weiteren cholesterischen Gemisch gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung beschichtet; oder dass man den Träger vor, nach oder zwischen der Auftragung der cholesterischen Schicht(en) mit wenigstens einer weiteren Schicht beschichtet, die ausgewählt ist unter einer Releaseschicht, einer transmittierendes Licht absorbierenden Schicht, Klebeschicht, Stabilisatorschicht, Stützschrift, Schutzschicht oder Deckschicht.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die auf den Träger aufgebrachte und ausgehärtete Schichtstruktur von diesem entfernt und gegebenenfalls zu Pigmenten zerkleinert.
10. Cholesterisches Material, dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere cholesterische Schichten umfasst, wobei die cholesterischen Schichten eine mittlere Schichtdickenschwankung von weniger als  $\pm 0,2 \mu\text{m}$  besitzen.
11. Cholesterisches Material nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die cholesterischen Schichten eine mittlere Trockenschichtdicke von etwa  $0,5$  bis  $20 \mu\text{m}$  aufweisen.
12. Cholesterisches Material nach einem der Ansprüche 10 oder 11 in Bahnform oder in Blattform.
13. Pigmente erhältlich durch Zerkleinern ein- oder mehrschichtigen cholesterischen Materials nach einem der Ansprüche 10 oder 11 oder eines nach einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Materials.



14. Mehrschichtpigmente nach Anspruch 13, die mindestens zwei cholesterische Schichten und zwischen diesen eine transmittierendes Licht vollständig oder teilweise absorbierende Schicht umfassen.
- 5
15. Mehrschichtpigment nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die absorbierende Schicht eine Bindemittelmatrix auf der Basis eines cholesterischen Gemisches nach Anspruch 3 umfasst.
- 10
16. Mehrschichtpigmente nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die absorbierende Schicht außerdem magnetisch ist.
17. Zusammensetzungen, enthaltend wenigstens ein ein- oder mehrschichtiges Pigment nach einem der Ansprüche 13 bis 16.
- 15
18. Verwendung von Folien aus bandförmigem cholesterischem Material nach einem der Ansprüche 10 bis 12, zum Folienkaschieren, Tiefziehen oder Hinterspritzen.
- 20
19. Verwendung von Pigmenten oder Material nach einem der Ansprüche 10 bis 16 im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-, Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien oder auf Brillengestellen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art sowie zur Herstellung von Farben und Lacken.
- 25
20. Verwendung von Pigmenten nach einem der Ansprüche 13 bis 16 oder Pigmenten, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur fälschungserschwerenden Bearbeitung von Gegenständen, oder zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von Fahrzeugen.
- 30
- 35
- 40
- 45

1/2

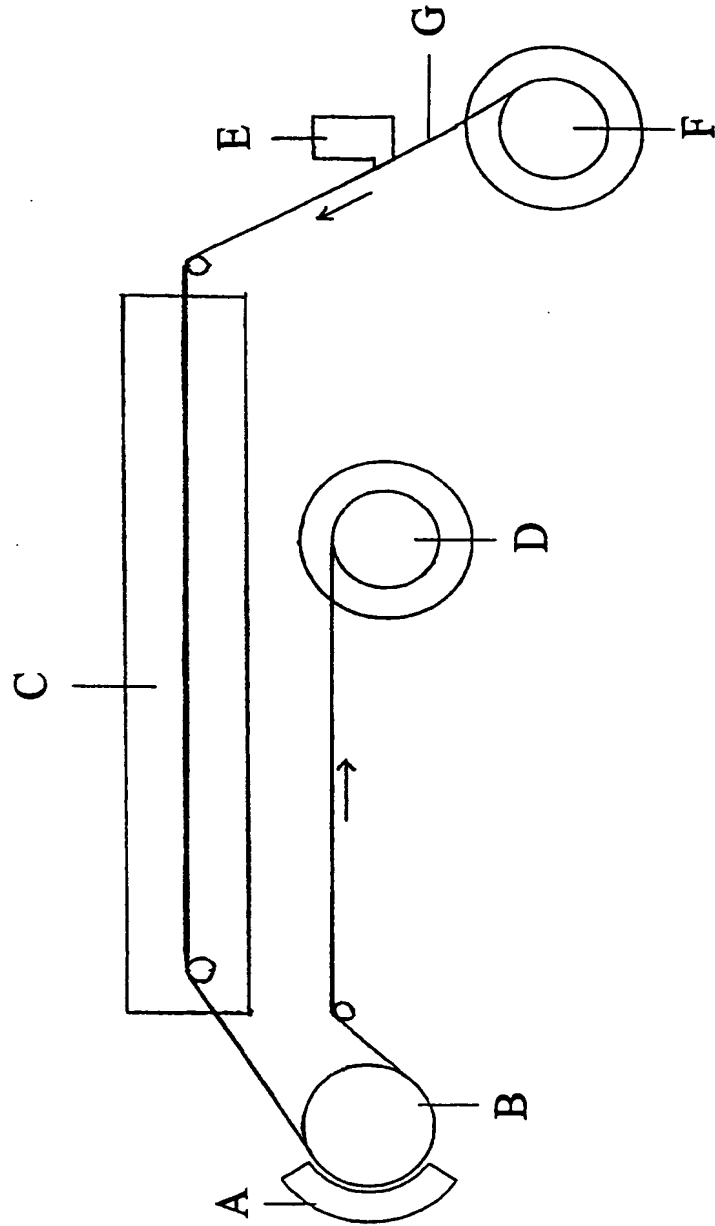


Fig. 1

2/2

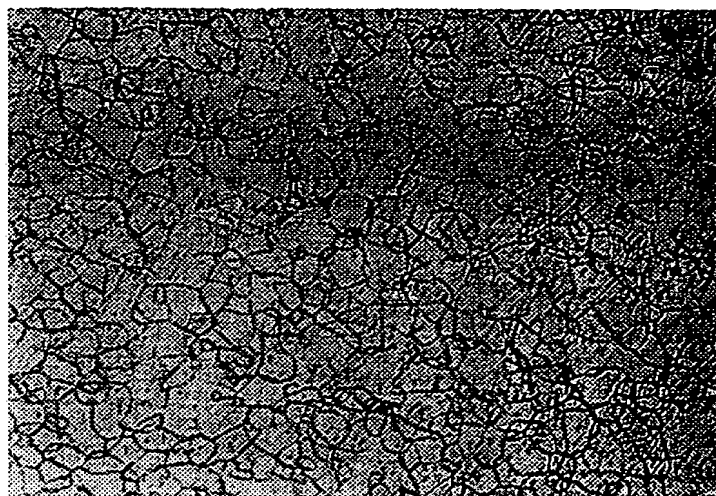


Fig. 2A

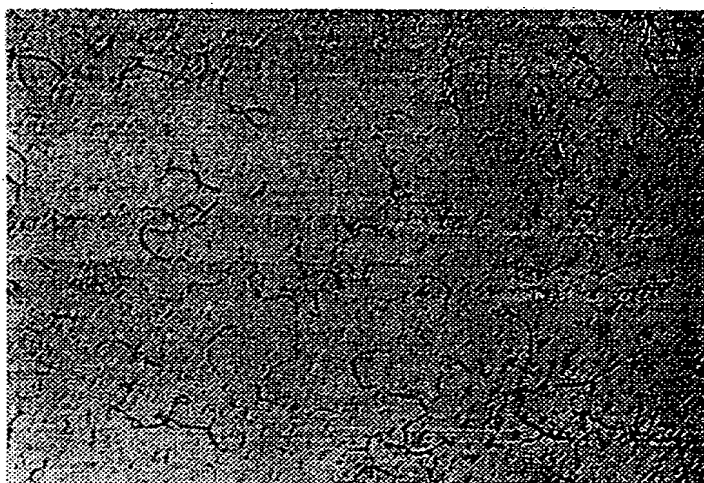


Fig. 2B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/05544

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09K19/00 C09B67/00 C09D5/36 C09D11/02 B32B27/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C09B C09D B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 685 749 A (CONSORTIUM FÜU ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 6 December 1995	1
Y	see column 3, line 9 - line 58  see column 4, line 54 - column 5, line 32 ---	1,3,7,9, 12,13
X	DE 196 02 848 A (BASF AG) 31 July 1997	1
Y	see page 2, line 34 - page 3, line 13  see page 11, line 22 - line 35 ---	1,3,7,9, 12,13
X,P	DE 196 19 973 A (DAIMLER-BENZ AG) 20 November 1997  see column 3, line 4 - column 5, line 56; figures 2,3 see column 6, line 38 - line 45 ---	1,3, 6-14,17, 19
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 1999

Date of mailing of the international search report

20/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boulon, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter val Application No

PCT/EP 98/05544

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 2 282 145 A (CENTRAL RESEACH LAB. LTD) 29 March 1995 see page 1, line 27 - page 2, line 16 see page 5, line 21 - line 25; figure 3 ----	1,8,19, 20
Y	GB 2 276 883 A (CENTRAL RESEARCH LAB, LTD) 12 October 1994 see page 2, line 26 - line 29; figure 4 see page 4, line 9 - page 5, line 16 see page 7, line 9 - line 15 -----	1,8,19, 20

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/05544

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 685749	A	06-12-1995	DE 4419239 A	07-12-1995
			CA 2148765 A	02-12-1995
			DE 59503128 D	17-09-1998
			JP 7333424 A	22-12-1995
			US 5683622 A	04-11-1997
<hr/>				
DE 19602848	A	31-07-1997	AU 1544197 A	20-08-1997
			WO 9727252 A	31-07-1997
			EP 0885264 A	23-12-1998
<hr/>				
DE 19619973	A	20-11-1997	EP 0814132 A	29-12-1997
			JP 10067949 A	10-03-1998
<hr/>				
GB 2282145	A	29-03-1995	DE 69408470 D	12-03-1998
			DE 69408470 T	27-08-1998
			EP 0720753 A	10-07-1996
			WO 9508786 A	30-03-1995
			JP 9503169 T	31-03-1997
<hr/>				
GB 2276883	A	12-10-1994	AU 6433594 A	24-10-1994
			EP 0693098 A	24-01-1996
			WO 9422976 A	13-10-1994
<hr/>				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05544

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C09K19/00 C09B67/00 C09D5/36 C09D11/02 B32B27/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K C09B C09D B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 685 749 A (CONSORTIUM FÜU ELEKTROCHEMISCHE INDUSTRIE) 6. Dezember 1995	1
Y	siehe Spalte 3, Zeile 9 - Zeile 58  siehe Spalte 4, Zeile 54 - Spalte 5, Zeile 32	1,3,7,9, 12,13
X	DE 196 02 848 A (BASF AG) 31. Juli 1997	1
Y	siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 3, Zeile 13 siehe Seite 11, Zeile 22 - Zeile 35  -/--	1,3,7,9, 12,13

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

<sup>a</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Januar 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Boulon, A

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05544

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X,P	<p>DE 196 19 973 A (DAIMLER-BENZ AG) 20. November 1997</p> <p>siehe Spalte 3, Zeile 4 - Spalte 5, Zeile 56; Abbildungen 2,3 siehe Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 45</p> <p>---</p>	<p>1,3, 6-14,17, 19</p>
Y	<p>GB 2 282 145 A (CENTRAL RESEACH LAB. LTD) 29. März 1995</p> <p>siehe Seite 1, Zeile 27 - Seite 2, Zeile 16 siehe Seite 5, Zeile 21 - Zeile 25; Abbildung 3</p> <p>---</p>	<p>1,8,19, 20</p>
Y	<p>GB 2 276 883 A (CENTRAL RESEARCH LAB, LTD) 12. Oktober 1994</p> <p>siehe Seite 2, Zeile 26 - Zeile 29; Abbildung 4 siehe Seite 4, Zeile 9 - Seite 5, Zeile 16 siehe Seite 7, Zeile 9 - Zeile 15</p> <p>-----</p>	<p>1,8,19, 20</p>



**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05544

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 685749 A	06-12-1995	DE 4419239 A	07-12-1995
		CA 2148765 A	02-12-1995
		DE 59503128 D	17-09-1998
		JP 7333424 A	22-12-1995
		US 5683622 A	04-11-1997
DE 19602848 A	31-07-1997	AU 1544197 A	20-08-1997
		WO 9727252 A	31-07-1997
		EP 0885264 A	23-12-1998
DE 19619973 A	20-11-1997	EP 0814132 A	29-12-1997
		JP 10067949 A	10-03-1998
GB 2282145 A	29-03-1995	DE 69408470 D	12-03-1998
		DE 69408470 T	27-08-1998
		EP 0720753 A	10-07-1996
		WO 9508786 A	30-03-1995
		JP 9503169 T	31-03-1997
GB 2276883 A	12-10-1994	AU 6433594 A	24-10-1994
		EP 0693098 A	24-01-1996
		WO 9422976 A	13-10-1994

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**